

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017

Bc. Jan Kotrla



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**APLIKACE POPÍLKŮ Z FLUIDNÍHO SPALOVÁNÍ UHLÍ V
ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLECH**

APPLICATION OF FLY ASHES FROM FLUID BED COAL COMBUSTION WITHIN REFRACTORY MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Kotrla

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1090/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Jan Kotrla**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Aplikace popílků z fluidního spalování uhlí v žárovzdorných materiálech

Zadání diplomové práce:

- literární rešerše
- výběr a charakterizace fluidních popílků
- příprava a charakterizace nízkohlinitých žáromateriálů

Termín odevzdání diplomové práce: 12.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jan Kotrla
student(ka)

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Práce se zabývá možností využití fluidních popílků v žárovzdorných materiálech a jejich vlivu na výsledné vlastnosti. Studuje vliv přídavku ložového a filtrového popílku na vlastnosti drolenky a výsledné mechanické vlastnosti, objemovou hmotnost, smrštění a teplotu výpalu kamnářského šamotu.

Předmětem práce je také snižování emisí SO_2 vznikajících při výpalu šamotu s obsahem fluidního popílku bohatého na anhydrit. Emise SO_2 byly pozorovány metodou TG-DTA-EGA. Charakterizace připravených vzorků a studium procesů při tepelném zpracování bylo založeno na metodách XRD, TG-DTA-EGA, TDA, SEM-EDS, žárová mikroskopie a isothermická kalorimetrie.

Abstract

The thesis deals with the possibility of utilization of fluid ash in refractory materials and its influence on resulting properties. This work studies the effect of bed and filter ash addition on properties of the droplet and resulting mechanical properties, bulk density, shrinkage and firing temperature of stove fireclay.

The subject of this thesis is also reduction of SO_2 emissions evolved burning of fireclay containing fluid ash rich of anhydrite. Emissions of SO_2 were observed by TG-TDA-EGA method. Characterization of prepared samples and study of heat treatment processes was based on XRD, TG-DTA-EGA, TDA, SEM-EDS, heating microscope and isothermal calorimetry.

Klíčová slova

Žárovzdorné materiály, kamnářský šamot, fluidní popílek, mechanické vlastnosti, vodní sklo

Key words

Refractories, stove fireclay, fluid ash, mechanical properties, waterglass

KOTRLA, J. *Aplikace popílků z fluidního spalování uhlí v žárovzdorných materiálech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 76 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace a cenné rady při řešení experimentální práce. Rovněž bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Švecovi, Ph.D. a Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za jejich čas a vstřícnost. Dále bych chtěl poděkovat Centru materiálového výzkumu za poskytnutí přístrojového vybavení. Velké díky patří i mojí rodině, která mě podporovala při studiu na vysoké škole.

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Teoretická část.....	8
2.1. Žárovzdorné materiály.....	8
2.1.1. Rozdělení dle chemického složení	8
2.1.2. Rozdělení dle tvaru.....	9
2.1.3. Rozdělení dle hutnosti materiálu.....	13
2.1.4. Technologie výroby keramiky	15
2.1.5. Vlastnosti žárovzdorných materiálů.....	17
2.1.6. Kamnářský šamot.....	18
2.2. Průmyslové odpadní materiály	20
2.2.1. Spalování tuhých paliv	20
2.2.2. Popílký vysokoteplotního spalování uhlí	22
2.2.3. Popílký fluidního spalování	23
2.2.4. Energosádrovec	24
2.2.5. Mletá granulovaná vysokopecní struska	24
2.2.6. Křemičitý úlet.....	25
2.3. Využití elektrárenských popílků.....	25
2.3.1. Příprava a charakterizace keramických materiálů s využitím popílků.....	25
2.3.2. Příprava nových keramických materiálů s vysokým obsahem Al_2O_3 získaného z popílků.....	26
2.3.3. Vliv fluidních popílků na vlastnosti cementových kompozitů.....	26
2.3.4. Charakterizace popílků pro výrobu geopolymérů s pokročilou aplikací	26
2.3.5. Výroba cihel z elektrárenského popílku.....	28
2.3.6. Využití fluidních popílků v žárovzdorných materiálech.....	28
3. Experimentální část.....	30
3.1. Použité suroviny a chemikálie.....	30
3.2. Příprava vzorků.....	30
3.2.1. Mísení.....	31
3.2.2. Lisování.....	31
3.2.3. Sušení a výpal.....	31
3.3. Stanovení distribuce velikosti částic.....	31
3.4. Stanovení volného vápna.....	32
3.5. Prvková analýza.....	33

3.6.	Isotermická kalorimetrie.....	34
3.7.	Pevnost v tlaku.....	35
3.8.	Rentgenová difrakční analýza	36
3.9.	TG-DTA-EGA.....	37
3.10.	Žárová mikroskopie	38
3.11.	Žárová dilatometrie	39
3.12.	Elektronová mikroskopie	39
4.	Výsledky a diskuze.....	42
4.1.	Analýza vstupních surovin	42
4.1.1.	Mineralogické složení surovin	42
4.1.2.	Stanovení volného vápna	42
4.1.3.	Analýza distribuce velikosti částic laserovou difrakcí	43
4.1.4.	Isotermická kalorimetrie	43
4.1.5.	Chemické složení surovin	44
4.2.	Vliv fluidního popílku na mechanické vlastnosti žárovzdorných materiálů	45
4.2.1.	Vliv filtrového popílku.....	45
4.2.2.	Vliv ložového popílku.....	47
4.2.3.	Vliv filtrového popílku s přídavkem vodního skla.....	51
4.3.	Mineralogické složení vypálených vzorků	54
4.3.1.	Vliv fluidního popílku a vodního skla na mineralogické složení.....	54
4.3.2.	Mineralogické složení vzorků na bázi jílu, filtrového popílku a vodního skla ..	55
4.4.	TG-DTA	57
4.5.	TG-DTA-EGA.....	59
4.5.1.	Vliv přídavku vodního skla na uvolňování SO ₂	60
4.6.	Žárová dilatometrie.....	62
4.7.	Žárová mikroskopie.....	63
4.8.	SEM.....	66
5.	Závěr.....	70
6.	Literatura	72
7.	Seznam použitých zkratk.....	76

1. Úvod

S technologickým pokrokem lidstva narůstá energetická poptávka. Uhlí je jedním z nejdůležitějších primárních energetických zdrojů a dá se předpokládat, že tomu tak bude i nadále. Proto je důležité hledat nové a efektivní možnosti, jak naložit s vedlejšími energetickými produkty. V posledních letech roste trend energeticky nenáročné výroby a bezodpadového hospodářství.

Mezi vedlejší energetické produkty patří popílek z vysokoteplotního a fluidního spalování uhlí, struska, energosádrovec aj. Mnohé z těchto materiálů již našli své uplatnění a to především ve stavebním průmyslu. Jemně mletá granulovaná struska se používá jako přísada v několika typech cementů. Energosádrovec se ukázal jako plnohodnotná náhrada za přírodní sádrovec a v dnešní době se používá pro výrobu sádry, sádrokartónu, podlah, omítek a jako regulátor tuhnutí v cementu. Vysokoteplotní popílek má využití jako přísada do cementu, dále ho lze použít pro výrobu různých typů betonů, omítkových směsí a pórobetonu. V porovnání s vysokoteplotním popínkem mají fluidní popílků významně odlišné vlastnosti, a proto je není možné využívat stejně jako popílků vysokoteplotního spalování.

Tato práce se zabývá charakteristikou vybraných fluidních popílků a jejich možného využití v žárovzdorných materiálech, kde by mohly částečně nahradit vazné složky (žárovzdorné jíly).

2. Teoretická část

2.1. Žárovzdorné materiály

Žárovzdorné materiály jsou charakterizovány jako materiály, jejichž žárovzdornost je rovna nebo vyšší jak žároměrka 150, která odpovídá teplotě 1 500 °C a víc. Žároměrky (Segenovy jehlanky) tvoří 59stupňovou řadu a umožňují měření teplot od 600 do 2 000 °C. Žárovzdorné materiály jsou vyráběny na bázi směsných oxidů a jejich sloučenin. Mezi hlavní oxidy, používající se pro výrobu žárovzdorných materiálů, patří oxid křemičitý, hlinitý, zirkoničitý, hořečnatý, chromitý a vápenatý. Případně jejich sloučeniny: zirkon ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$), spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) a spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Z neoxidových látek se pro velkovýrobu používá karbid křemíku, případně různé formy uhlíku [1].

Základní vlastností žárovzdorných materiálů je schopnost dlouhodobě odolávat vysokým teplotám. Předpokladem je, že všechny pevné fáze, ze kterých se materiál skládá, mají vyšší teplotu tání než je teplota použití. Při použití může být v žárovzdorném materiálu přítomná i tavenina, avšak v takovém množství a s takovou viskozitou, aby nedošlo k deformaci materiálu [2].

Žárovzdorné materiály je možné dělit dle mnoha kritérií. Primárně se rozdělují na materiály hutné a izolační. Dále je možné tyto materiály dělit na tvarové a netvarové. Dalším způsobem dělení je podle chemického složení, které je hlavním faktorem pro budoucí použití materiálu [3].

2.1.1. Rozdělení dle chemického složení

Podle normy ČSN EN 12 475 Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných, lze žárovzdorné materiály rozdělit do 4 skupin: hlinitokřemičité výrobky, zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku, zásadité výrobky obsahující 7 % až 30 % zbytkového uhlíku a zvláštní výrobky [3, 4].

2.1.1.1. Hlinitokřemičité žárovzdorné materiály

Do této skupiny patří materiály vysocehlinité, šamotové, šamot s nízkým obsahem oxidu hlinitého, kyselý šamot a dinas. Podrobný přehled je zobrazen v Tab. 1 [3, 5].

Tab. 1: Rozdělení hlinitokřemičitých materiálů [3]

Druh výrobku	Skupina	Obsah (hmot. %)	
		Al_2O_3	SiO_2
Vysocehlinité	HA 98	nad 98	–
	HA 95	95 – 98	–
	HA 85	85 – 95	–
	HA 75	75 – 85	–
	HA 65	65 – 75	–
	HA 55	55 – 65	–
	HA 45	45 – 55	–
Šamotové	FC 40	40 – 45	–
	FC 35	35 – 40	–
	FC 30	30 – 35	–

Druh výrobku	Skupina	Obsah (hmot. %)	
		Al ₂ O ₃	SiO ₂
Šamot s nízkým obsahem Al ₂ O ₃	LF 10	10 – 30	pod 85
Kyselý šamot	SS 85	–	85 – 93
Dinas	SL 93	–	nad 93

2.1.1.2. Zásadité žárovzdorné materiály

Na základě normy ČSN EN 12475 se zásadité žárovzdorné materiály dělí do dvou skupin, a to s nízkým obsahem uhlíku (pod 7 hm. %) a s obsahem uhlíku 7 až 30 hm. %. Do první skupiny se řadí především hořečnaté a hořečnato-vápenaté materiály. Celkové rozdělení zásaditých žárovzdorných materiálů je zobrazeno v Tab. 2. Pro materiály s vyšším obsahem uhlíku je typické snížení pórovitosti. Proto jsou tyto materiály rozšířeny především v hutnickém průmyslu [3, 6, 7].

Tab. 2: Rozdělení zásaditých žárovzdorných materiálů [6]

Druh výrobku	Skupina	Obsah (hmot. %)	
		MgO	CaO
Hořečnaté	M 98	nad 98	–
	M 95	95 – 98	–
	M 90	90 – 95	–
	M 85	85 – 90	–
	M 80	80 – 90	–
Hořečnato-vápenaté	MD 80	80 – 90	nad 10
	MD 70	70 – 80	nad 20
	MD 60	60 – 70	nad 30
	MD 50	50 – 60	nad 40
	MD 40	40 – 50	nad 50
Vápenato-hořečnaté	D 40	pod 40	nad 60
Vápenaté	L 70	pod 30	nad 70

2.1.1.3. Speciální výrobky

V této skupině se nacházejí výrobky na bázi méně používaných oxidů a dalších materiálů obsahující oxidové i neoxidové složky. Mezi hlavní zástupce této skupiny patří hlinitochromitá, chromitá, hlinito-chromito-zirkoničito-křemičitá, zirkoničitá, zirkoničito-křemičitá, silicium-karbidová a uhlíková keramika [8].

2.1.2. Rozdělení dle tvaru

Žárovzdorné materiály je možné dále dělit na tvarové a netvarové. Tvarové materiály se vyznačují definovaným tvarem, který jim byl dán při výrobě. Netvarové materiály jsou připravovány jako suché směsi, ze kterých se následně vytvoří monolitická vyzdívka [3].

2.1.2.1. Tvarové žárovzdorné materiály

Techniky tvarování je možné rozdělit podle povahy tvarové směsi (lití z tekuté suspenze, plastické těsto, prášková směs) nebo dle vnějších tvarovacích sil (lisování dlouhodobým tlakem, dusání s vibračním lisováním, tvarování tlakovou vlnou, obrábění polotovarů) [2].

Lití tekutých suspenzí

Lití suspenze do sádrových forem se používá zejména pro nesymetrické a komplikované tenkostěnné tvary. Obsah vody v suspenzi se pohybuje od 25 do 40 hm. %. Tato technologie nemá vysoké provozní náklady, a proto se uplatňuje i při výrobě malosériových výrobků.

Jakmile je suspenze nalita do formy, začne na stěně formy vznikat zpevněná vrstva, neboť sádrová forma odsává ze směsi vodu. Použitá suspenze musí být deflokulována (peptizována), aby bylo dosaženo vhodné tekutosti s minimálním obsahem vody, nedocházelo k sedimentaci ve formě a aby vznikala hutná vrstva na rozhraní. Po dosažení potřebné tloušťky vrstvy se zbylá suspenze vylije z formy. Usazená vrstva zůstává ve formě a po částečném smrštění je z formy vyjmuta [2].

Pokročilejší technikou je tlakové lití, kdy je přechod vody ze suspenze do formy urychlen tlakem, působícím na suspenzi v zásobníku. Touto technikou je dosaženo rychlejší tvorby střepu a snížení smrštění při sušení. Rychlejší tvorby střepu je možné také dosáhnout zvýšenou teplotou, kdy dojde ke snížení viskozity suspenze [2].

Tvarování plastického těsta

Při plastickém tvarování je možné použití od jednoduchých ručních technik až po komplikované mechanizované postupy. Obsah vody ve směsi se pohybuje od 15 do 27 hm. %.

Nejčastější technika pro zpracování plastického těsta je pásmový lis, ve kterém dochází k homogenizaci a odvzdušnění směsi. Na konci pásu vychází nepřetržitě produkt, jenž se řeže na požadovanou velikost. Touto technologií tažení (extruze) se vyrábějí např. cihly, tyče nebo trubky. Problémem technologie je, že v důsledku tření při vytlačování nemá směs stejnoměrnou rychlost, čímž dochází k orientaci tabulkových částic jílových minerálů. Tato orientace může vést k anizotropnímu chování při sušení a výpalu, čímž může i značně ovlivnit výsledné vlastnosti produktu [3].

Někdy se pásmový lis používá pouze pro získání před–produktu, který může být dále zpracováván lisováním do sádrových forem, které díky prodyšnosti odsají vzduch a přebytečnou vodu. Jedná se o nenákladný způsob výroby, preferovaný pro výrobky jednoduchých tvarů, k jejichž dosažení není zapotřebí vysokých tlaků. Další možností je obrábění částečně vysušených produktů. Tato výroba je vhodná pro rotační tvary [3].

Lisování práškových směsí

Lisování je vhodné pro jednoduché ploché tvary, jejichž poměr výšky k průměru je menší než 1. Mezi výhody patří rozměrová přesnost výsledného produktu, odpadá sušící proces a možnost automatizace. Lisovaná směs bývá obvykle ovlhčena 5 až 12 hm. % vody, lisovací tlaky se pohybují od 20 do 60 MPa. S rostoucím zhutněním se snižuje rozměrový rozptyl a zlepšuje se slinování [2].

Při lisování neplastických směsí jsou přidávány organické látky (polyvinylalkohol, methylcelulosa atd.), které zvyšují pevnost po vysušení a zlepšují slinování. U jemné keramiky se směs granulizuje proséváním na sítích nebo v rozprašovacích sušárnách, čímž směs získá určitou tekutost, lépe vyplní formu a snadněji se odvzdušňuje [2].

U práškových směsí, které mají sklon k tečení, působí vyšší tlak v okolí razníku (přítlaková část) než ve zbytku materiálu. Důvodem je tření směsi s formou, které se dá omezit přidavkem mazadla nebo vlhčením olejovou emulzí. Z tohoto důvodu je lisování vhodné pouze pro tvary, které mají poměr výšky k průměru menší než 1. Výsledkem nerovnoměrného působení tlaků je vyšší zhutnění na koncích výrobku, zatímco uprostřed bude zhutnění menší. Rozdílné zhutnění může vyvolat různé smrštění při výpalu, které může vést k pnutí a následné deformaci výrobku [2].

Lisování keramických směsí můžeme rozdělit na 3 základní způsoby: přetokové, pístové a izostatické. Zvláštním typem je žárové lisování [3].

Přetokové lisování

U přetokového lisování dochází k tvarování s přebytkem vlhké keramické směsi do otevřených kovových forem. Keramická směs (drolenka) je v přebytku nad dutinou formy. S pohybem lisovníku ve směru k formě uniká přebytek drolenky do stran, ale postupně se zvyšuje odpor jejího unikání. Dochází ke zvyšování lisovacího tlaku, který je nejvyšší těsně před uzavřením formy. Jakmile lisovací tlak překročí mez toku, začne se lisovací směs chovat jako nestlačitelná newtonská kapalina, v níž se tlak šíří všemi směry a dojde k vyplnění veškerých částí formy. Je zapotřebí, aby se výlisek snadno vyjímал z formy a měl dostatečnou mechanickou pevnost. Pro snadné vyjmutí se používají lisovací oleje, které se oddělí z emulze, a dojde k jejich vytlačení na povrch výlisku, kde sníží jeho adhezi ke stěnám formy [3].

Pístové lisování

Pístové lisování je vhodný způsob pro tvarování keramických směsí s nulovým nebo nízkým obsahem vody. Při lisování dochází k uspořádávání částic směsi a jejich deformaci. Uspořádávání částic vede ke zvyšování objemové hmotnosti výlisku. Objemová hmotnost dále závisí na velikosti, rozdělení a tvaru částic. Při použití monodisperzních kulových částic dojde k zaplnění odpovídající 52 až 74 % hustoty materiálu. U polydisperzních kulových částic vhodného složení může být zaplnění formy více jak 90 % hustoty materiálu. Deformace částic, ke které dochází při vyšších tlacích, má za následek dokonalejší vyplnění formy než by bylo dosaženo pouze uspořádáváním. Zvýšení objemové hmotnosti výlisku je možné zvýšením lisovacího tlaku, zvýšením sypné hmotnosti směsi, snížením pevnosti a tvrdosti aglomerátů částic a snížením rychlosti zalisování [3].

Při pístovém lisování může lisovací síla působit jednostranně, dvoustranně nebo izostaticky. Použití jednostranné působící síly je nevhodné, protože v důsledku tření částic lisovací směsí o stěny nádoby dochází k nerovnoměrnému rozložení tlaku a tím i výsledné objemové hmotnosti. Rozložení lisovacího tlaku není ovlivněno pouze směrem jeho působení, ale také přítomností lisovacích přísad a poměrem rozměrů formy. Nejvhodnější rozložení lisovacích tlaků je dosažených u forem s poměrem výška/šířka 1/2.

K izostatickému neboli všesměrnému lisování se používá granulovaná lisovací směs s nízkou vlhkostí, která je lisována vysokými tlaky (100 až 400 MPa). Lisování může probíhat do mokré nebo suché formy. Při mokřím způsobu se vkládá pružný vak s lisovací směsí a manžetou (kovová děrovaná nádoba) do kapaliny v tlakové nádobě. Tento způsob je vhodný pro lisování velkorozměrových výlisků s vysokým poměrem výšky/šířky. Při suchém způsobu je pružná lisovací nádoba pevně spojena s tlakovou nádobou. Tento způsob umožňuje lisování menších výlisků rozmanitých tvarů. Díky použití vysokých lisovacích tlaků je dosaženo jejich rovnoměrného rozložení, což má za následek vysokou objemovou hmotnost, která je rovněž rovnoměrně rozložena. Výsledné výlisky je možné díky vysoké objemové hmotnosti obrábět, frézovat nebo brousit [3].

Žárové lisování

Jedná se o speciální způsob lisování, při němž tvarování probíhá za vysokých tlaků v grafitových formách při teplotách 1 200 až 2 000 °C. Jedná se o poměrně nákladnou metodu s nízkou produktivitou. Využívá se převážně na výrobu keramiky z oxidových a neoxidových prášků, u nichž se díky vysokým tlakům a teplotám dosahuje objemové hmotnosti odpovídající jejich hustotě [3].

2.1.2.2. Netvarové žárovzdorné materiály

V posledních letech narůstá podíl netvarových žárovzdorných materiálů, které v dnešní době zaujímají přes 50 % celkové výroby žárovzdorných materiálů. Jejich výhodami je tvarování, které probíhá přímo při aplikaci materiálu. Při použití jsou minimalizována slabá místa vyzdívky, jako jsou spáry aj. Jejich největší výhodou je z ekonomického hlediska, kdy není zapotřebí výpal produktu v závodě, ale dochází k němu při uvádění tepelného agregátu do provozu. Značnou nevýhodou těchto materiálů je preciznost technologického postupu. Rovněž uvedení do provozu je komplikováno sušením a výpalem, který může být doprovázen chemickými a mineralogickými změnami [3].

Rozdělení dle použití:

- Žáromonolity,
- Malty a tmely,
- Opravárenské směsi,
- Nátěry.

Rozdělení dle druhu vazby:

- Keramická,
- Hydraulická,
- Organicko-chemická,
- Anorganicko-chemická.

Keramická vazba je tvořena převážně plastickými jíly a ke zpevnění dochází již při vysušení, avšak pevnost je značně nízká. K zvýšení pevností dochází při slinování. Hydraulická vazba je tvořena cementy, které tuhnou a tvrdnou za normální teploty. Hydratační produkty zůstávají stále až do teploty 200 – 600 °C, kdy dochází k jejich rozkladu [3].

2.1.3. Rozdělení dle hutnosti materiálu

Dělení je založeno na procentuálním obsahu pórů přítomných v tělese. Hutné materiály jsou definovány skutečnou pórovitostí nižší než 45 %, zatímco u izolačních materiálů je skutečná pórovitost vyšší než 45 %.

2.1.3.1. Hutné žárovzdorné materiály

Snaha získat materiály s maximální odolností vůči korozi vedla k vývoji hutných materiálů s minimem pórů. S rostoucím obsahem pórů roste zároveň povrch tělesa, a tím roste i náchylnost ke korozi. Hutné žárovzdorné materiály jsou tradičně vyráběny litím, tvarováním, lisováním atd. Tyto technologie jsou podrobně popsány v kapitole 2.1.2.1. [3].

2.1.3.2. Izolační žárovzdorné materiály

Pro výrobu tepelně izolačních žárovzdorných materiálů se používají suroviny na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Tyto suroviny jsou vhodné pro výrobu svou dostupností a poměrně nízkou tepelnou vodivostí materiálu. Pro výsledné materiály je charakteristická nízká objemová hmotnost. Podle normy ČSN EN 1 094-2 se izolační žárovzdorné materiály rozdělují do skupin viz Tab. 3 v závislosti na jejich objemové hmotnosti a teplotě, při níž trvalé délkové změny v žáru za 12 hodin nepřevýší 2 %. Nízká objemová hmotnost je dána zvýšenou pórovitostí systému, čehož lze dosáhnout přidavkem vyhořívajících příměsí, napěněním, přidavkem těkavých látek, zplyněním komponent chemickou reakcí, přidavkem lehčeného plniva nebo kombinací zmíněných způsobů [3, 9].

Tab. 3: Rozdělení tepelně izolačních žárovzdorných materiálů [3]

Skupina	Teplota (°C)	Max. objemová hmotnost ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
75	750	0,40
80	800	0,50
85	850	0,55
90	900	0,60
95	950	0,65
100	1 000	0,65
105	1 050	0,65
110	1 100	0,70
115	1 150	0,70
120	1 200	0,70
125	1 250	0,75
130	1 300	0,80
135	1 350	0,85
140	1 400	0,90
150	1 500	0,95
160	1 600	1,15
170	1 700	1,35
180	1 800	1,60

Výroba pórovitých materiálů přidavkem vyhořívajících příměsí

Pro výrobu tohoto typu je typická technologie výroby šamotových nebo vysocehlinitých materiálů lisováním, případně tvarováním z plastického těsta. Princip této technologie je založen na přidavku vyhořívajících příměsí (rozemleté uhlí, antracit, koks, naftový koks, dřevěné uhlí, piliny atd.) k základním komponentům (ostřivo a pojivo). Nejvhodnějšími příměsí jsou ty, které po vyhoření zanechají minimální množství popelovin. Dále je důležité, aby popelovina obsahovala co nejmenší množství škodlivých složek, jako jsou oxidy alkalických kovů, kovů alkalických zemin a železa. Vítanou složkou v popelovině je oxid hlinitý nebo křemičitý [3].

Výroba pórovitých materiálů napěněním vzduchem

Základním principem této technologie je odlévání napěněné suspenze žárovzdorného šamotu a jílu s pěnotvornou látkou do kovových forem. Touto metodou je možné získat výrobky s pórovitostí 85 až 90 %. Nejdůležitější přísadou je zde stabilizátor pěny, který zaručuje, že nedojde ke zhroucení materiálu. Jako stabilizátor se používají truhlářský klič, želatina, sulfátový louh, agar, ochranné koloidy atd. Pro další stabilizaci se přidávají látky odnímající vodu (piliny, sádra, pórovitý šamot), které navíc urychlují sušení.

Nevýhodou této technologie je složité sušení. Vlhkost může z materiálu unikat pouze jednou plochou, rozložení vlhkosti je nerovnoměrné a sušení trvá dlouho. Dochází zde ke značnému objemovému smrštění, které může dosahovat až 50 %. Kvůli vysokému smrštění je nutné upravit výrobek broušením do výsledného tvaru [3].

Výroba pórovitých materiálů vývinem plynných komponent chemickou reakcí

Technologie je založena na přidavku látky, která napění materiál plynem. Důležitým faktorem je zde i rozšiřování, promíchávání a fixace plynu v materiálu. Chemické reakce, při nichž dochází k vývinu plynu, je možné rozdělit do několika skupin:

1. Reakce mezi karbonáty a kyselinami, přičemž dochází k uvolnění CO_2 .
2. Reakce mezi zásadami, kyselinami a solemi s vývinem plynů.
3. Reakce mezi kovy a kyselinami nebo zásadami s vývinem vodíku.
4. Reakce mezi organickými sloučeninami.
5. Oxidace nebo rozklady probíhající v taveninách.
6. Tepelné rozklady karbonátů, peroxidů, siloxanů atd. [3]

Výroba pórovitých materiálů přidavkem lehčeného plniva

Tato technologie se většinou nepoužívá u tvarových materiálů, ale je typická pro přípravu žáromonolitů. Nejběžnějšími lehčenými plnivy jsou obvykle expandovaný perlit, dutý kuličkový korund, duté kuličky na bázi $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a drť z lehčeného šamotu. Pojivová část je většinou tvořena jíly, v menší míře se používá fosforečná nebo křemičitá vazba. V některých případech i hydraulická vazba [3].

2.1.4. Technologie výroby keramiky

2.1.4.1. Příprava směsi

Nejběžnějším způsobem přípravy směsi je mísení, případně spolu s mletím, v rotujících bubnech s mlecími tělesy. Mlecí tělesa a bubny musí být vyrobeny z takového materiálu, aby nedošlo ke kontaminaci připravované směsi. Pokud jsou suroviny dodány v namletém stavu, je účelem této operace rozrušení shluků (především jílových surovin). Nejúčinnějšího promísení je dosaženo ve vodní suspenzi, avšak v některých případech se provádí mísení i v suchém stavu. Způsob mísení závisí na dalším zpracování.

Mísení v suspenzi je vhodné pro technologii lití do sádrových forem. Pro přípravu plastických těst je potřebné částečné odvodnění suspenze na kalolisech s následným prohnětením v šnekových lisech. Pro lisování je zapotřebí obsah vody snížit sušením a vzniklou směs granulovat na částice o průměru 1 mm, které snadněji vyplňují formu. Granulace se provádí dezintegrací vysušené hmoty a proséváním. V posledních letech převažují tzv. rozprašovací sušárny, v nichž se suspenze zbavuje vody a zároveň dochází ke granulaci směsi. Princip rozprašovací sušárny je založen na rozprašování suspenze v proudu horkého vzduchu. Kapky suspenze se ve vznosu vysuší do požadované vlhkosti a granulovaný produkt se usazuje na dně sušárny [2].

2.1.4.2. Sušení

Sušení je fyzikální proces, při kterém se působením tepla snižuje obsah vlhkosti, aniž by došlo ke změně chemického složení. Při sušení dochází často u keramických směsí ke změně jejich rozměrů. Pro zjištění chování keramických směsí při sušení se využívá několika jednoduchých testů. Nejběžnější je metoda tzv. Bigotovy křivky, která udává závislost lineárního smrštění tělesa na sušení.

Sušení keramických materiálů je energeticky a technologicky náročný proces, při kterém může být spotřebováno až 30 % veškeré energie. Průběh sušení musí být velmi striktní, aby nedošlo k poškození celistvosti výlisku. Před sušením obsahuje výlisek sušinu a vlhkost. Sušina může tvořit spojitý pevný celek a vlhkost je obsažena v jejich pórech, nebo je sušina tvořena nepórovitými částicemi, na jejichž povrchu je vlhkost adsorbována. Jedná se o krajní případy, přičemž reálné těleso se vyskytuje mezi těmito krajními stavy.

Vlhkost materiálu W (%) je definována vztahem:

$$W = (m_w - m_m) \cdot 100 / m_w, \quad (2.1)$$

kde m_w je hmotnost vlhkého materiálu a m_m je hmotnost suchého materiálu. K dosažení suchého materiálu je výlisek sušen v atmosféře vzduchu při 105 °C do konstantní hmotnosti.

V keramickém materiálu může být vlhkost vázána různými způsoby. Nulovou vazebnou energii má volná vlhkost, která od sebe odděluje pevné částice. Fyzikální vazbou je vázána kapilární vlhkost. Nejsilněji je vázána adsorpční vlhkost, která je vázána fyzikálně-chemickou vazbou [3].

2.1.4.3. Výpal

Výpal je nejnáročnějším a nejnákladnějším krokem při přípravě žárovzdorných těles. Jedná se o tepelné zpracování materiálu, při němž získá své specifické vlastnosti. Během výpalu probíhají na hranicích zrn procesy, které vedou k tvorbě mikrostruktury. Tyto procesy jsou spojeny s fyzikálními pochody a chemickými reakcemi. Vyšší teplota výpalu zpravidla zvyšuje pohyblivost atomů, difúzi, chemické reakce v pevné fázi, průběh modifikačních přeměn, rekrytalizaci, růst nově vznikajících krystalů, tvorbu kapalné fáze, slinování materiálu a jeho zhutňování. Přehled procesů, které mohou v materiálu nastat, jsou znázorněny v Tab. 4 [3].

Tab. 4: Procesy probíhající během výpalu [3]

Proces	Teplota (°C)
Vypaření fyzikálně vázané vody	< 300
Dehydroxylace jílových minerálů	450 – 700
Spalování organických nečistot	300 – 1 040
Vratné a nevratné modifikační přeměny, rozklady síranů, uhličitánů a dalších příměsí	400 – 1 000
Reakce složek v pevném stavu	500 – 1 050
Tvorba skelné fáze	> 900
Nukleace a krystalizace nových fází	> 1 000
Slinování	> 1 100
Rozpouštění některých fází v tavenině	> 1 100

2.1.4.4. Slinování

Slinování je nejvýznamnějším procesem, který probíhá během výpalu. Jedná se o samovolný proces, nastávající nad určitou teplotou v důsledku specifického chování zakřivených povrchů disperzních soustav, jejíž hnací silou je snižování povrchové energie soustavy. Při slinování bez kapalné fáze může dojít ke dvěma případům:

- Krček se tvoří bez přibližování středů obou koulí. Soustava se nesmršťuje.
- Při tvorbě krčku se středy přibližují. Dochází ke smršťování.

Tvorba krčku bez smrštění může být uskutečněna vypařováním a kondenzací, povrchovou difúzí nebo vnitřní difúzí z povrchu částic. Zatímco tvorba krčku se smrštěním soustavy probíhá buď objemovou difúzí z hranice mezi částicemi, nebo hraniční difúzí podél hranice mezi částicemi. Většina mechanismů je umožněna difúzí, která je způsobena rozdílnou koncentrací vakancí v mřížce slinované látky. Vankance difundují z místa s vysokou koncentrací do místa s koncentrací nižší. Zatímco částice hmoty difundují v opačném směru. Hnací silou je zde koncentrační gradient, který se vytvoří tím, že na zakřivených površích se zvyšuje koncentrace vakancí [3].

Během slinování je možné pozorovat 4 různá stadia:

- Nulté stadium – dochází k němu při slisování práškové soustavy za laboratorní teploty. Dojde k deformaci částic a vzniku elementárního krčku mezi částicemi.

2. Počáteční stadium – jedná se o počátek slinování, kdy krčky, které se vytvořili mezi zrny, dosahují zhruba 20 % plochy průřezu zrn. Nedochází zde ke změně počtu, velikosti ani struktury zrn.
3. Střední stadium – se vyznačuje dosažením 6 % lineárního smrštění slinovaného tělesa. Dochází zde ke snížení otevřené pórovitosti z 20 na 8 %. Dále nastává vznik kanálovitých pórů a začínají narůstat zrna. Plochy krčků se velikostně rovnají ploše průřezů zrn.
4. Konečné stadium – je charakteristické přerušováním kanálovitých pórů a tvorbou kulovitých pórů. Uzavřené póry se zmenšují, jejich počet klesá a současně se zvyšuje rychlost růstu zrn. S postupem času mohou nastat dva případy. S růstem zrn se zmenšují póry, až dojde k úplnému vymizení a materiál dosahuje maximální hustoty. V druhém případě je růst zrn natolik rychlý, že dojde k uzavření pórů, které jsou na hranici zrn, a výsledná hustota se pohybuje mírně pod maximální hodnotou [3].

2.1.5. Vlastnosti žárovzdorných materiálů

Při výrobě žárovzdorných materiálů je důležitá kontrola vstupních surovin, mezioperační kontrola polotovaru a výstupní kontrola hotových výrobků. Při kontrole výstupních výrobků se používají normované zkoušky, které dávají základní obraz o jakosti staviv a rovnoměrnosti výroby, kterými jsou kritéria hutnosti, mechanické vlastnosti, termomechanické vlastnosti a chemické složení. Mezi nejdůležitější vlastnosti žárovzdorných materiálů patří teplotní roztažnost, tepelná vodivost a modul pružnosti. Využití žárovzdorných materiálů není možné založit pouze na jedné z jejich vlastností [1].

U žárovzdorných materiálů je důležité stanovit jejich žárové vlastnosti, které charakterizují chování příslušných systémů za vysokých teplot. Jedná se o žárovzornost, tečení, deformaci v žáru a s nimi související odolnost proti deformaci v žáru při zatížení a objemová stálost v žáru včetně dodatečných lineárních změn, jenž nám poskytují klasifikační teplotu. Dále se stanovuje koeficient teplotní roztažnosti a odolnosti proti teplotním změnám [1].

2.1.5.1. Mechanické vlastnosti

Zatěžujeme-li těleso z keramiky, deformuje se pružně až do okamžiku, kdy se poruší náhlým lomem. Lom materiálu probíhá jako makroskopicky křehký, bez viditelné plastické deformace. Při mechanickém namáhání se ukazuje že:

- Porušení je téměř vždy vyvoláno tahovým napětím.
- Pevnost v tlaku je několikanásobně vyšší než pevnost v tahu.
- Pevnost prakticky stejných vzorků kolísá s odchylkou 10 až 30 %.
- Porušení materiálu vychází často z povrchu.
- Průměrná pevnost je tím menší, čím větší jsou rozměry tělesa nebo zatížené oblasti [10].

Pevnost keramických materiálů se pohybuje v širokém rozmezí. Nejlépe reprodukovatelné pevnosti poskytuje měření pevnosti v tlaku, případně pevnosti v ohybu. Pevnost v tahu u keramiky nelze pokládat za materiálovou charakteristiku, jelikož není dostatečně reprodukovatelné a závisí na více faktorech:

- Strukturní defekty atomárních a submikroskopických rozměrů.

- Vady a koncentrátoři napětí příslušející mikrostruktuře keramiky.
- Povrchové mikrotrhliny a vady.
- Trhlinky a vady vzniklé nesprávným technologickým postupem.
- Rozdílnost fyzikálních vlastností jednotlivých fází [10].

2.1.5.2. Žárovzdornost

Zkouška žárovzdornosti se v dnešní době používá jen zřídka a slouží zpravidla k posouzení jakosti použitých surovin, materiálů a obsahu škodlivých příměsí. Stanovení se provádí pomocí žároměrné shody zkušební a laboratorní žároměrky. Zkušební žároměrky mají tvar komolého trojbokého jehlanu o normovaných rozměrech. Při zkoušce se zkušební žároměrky přitmelí k podložce spolu se 4 laboratorními žároměrkami ohraničující interval, ve kterém je předpokládána žárovzdornost vzorku. Výsledná žárovzdornost odpovídá laboratorní žároměrce, jejíž vrchol jehlanu se dotkl podložky zároveň se zkušebním tělískem [1, 11, 12].

2.1.5.3. Chemická odolnost

Žárovzdorné materiály bývají zpravidla vystavovány extrémním podmínkám a prostředí, a proto musí disponovat vysokou chemickou odolností. U těchto materiálů rozlišujeme plynou a kapalnou korozi, přičemž plynná koroze se vyskytuje při teplotě, kdy tají složky materiálu (sublimace složek). Dále je možná reakce vnějšího plynu se složkou v materiálu za vzniku nové sloučeniny. U kapalně koroze dochází k reakci se skelnou fází materiálu, která je nejvíce reaktivní. Ke korozi může docházet pouze u jedné složky materiálu, což však může mít za následek úplné rozrušení původní struktury a ztrátu vlastností [3].

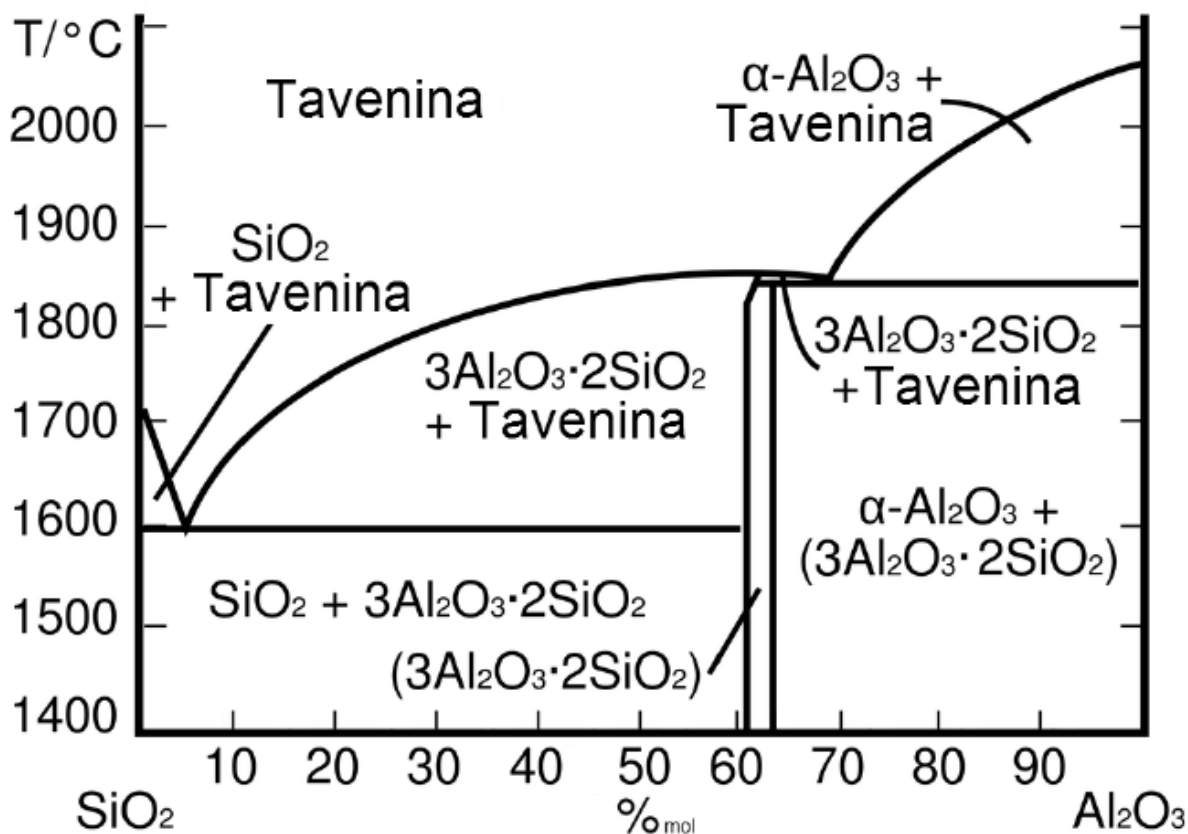
2.1.5.4. Tečení za vysokých teplot

Jedná se o deformaci materiálu, která je vyvolána tlakovým zatížením při konstantní teplotě a je vyjádřena jako funkce času. Zkouška spočívá v zatížení zkušebního tělesa a zahřívání na požadovanou teplotu, přičemž je zaznamenávána deformace a její změna v čase [1, 13].

2.1.6. Kamnářský šamot

Nejčastěji vyráběným žárovzdorným materiálem je tradiční šamot. Jedná se o materiál, který je založený na systému $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ viz *Obr. 1*. Jedná se o materiál z jílu, který zde vystupuje zčásti jako plastická složka a z části jak hrubé ostřívo (šamot). Podle poměrů jednotlivých oxidů je možné rozlišit různé typy šamotových materiálů: šamot, šamot s nízkým obsahem Al_2O_3 , kyselé šamot a dinas.

Základní surovinou pro výrobu šamotu jsou žárovzdorné jíly a lupky (jíly zpevněné geologickým tlakem) [2].



Obr. 1: Binární fázový diagram systému $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [2]

2.1.6.1. Chování surovin během zpracování

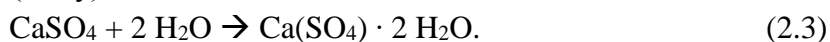
U klasických keramických směsí je voda přidávána pro snížení prašnosti, zlepšení konzistence a manipulace. Po přidání vody dojde k rozplavení jílovité složky, která slouží jako pojivová část, a k její adsorpci na částice ostřiva. Nedochází zde však k chemickým reakcím s vodou.

Při přidání fluidního popílku může být keramická směs obohacena o volné vápno (CaO) a síran vápenatý (CaSO_4), které při smíchání s vodou vykazují chemickou reakci (hydrataci).

Reakce oxidu vápenatého s vodou:



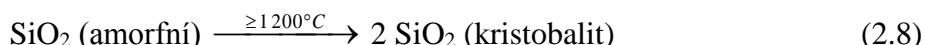
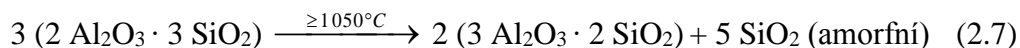
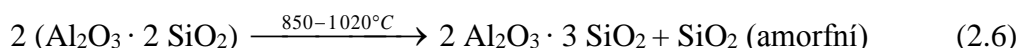
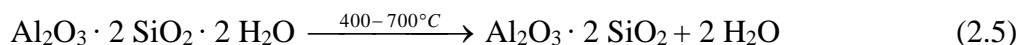
Reakce síranu vápenatého (sádry) s vodou:



Reakce hemihydrátu síranu vápenatého s vodou:



Během výpalu dochází k mnoha reakcím převážně u jílových minerálů, které jsou hlavní pojivovou fází v keramickém materiálu. Probíhající reakce jsou úzce spojené s teplotou. Při teplotě do 150°C odchází z materiálu fyzikálně vázaná voda. V intervalu od $400 - 700^\circ\text{C}$ dochází k dehydroxylaci kaolinitu na metakaolin. Od $850 - 1020^\circ\text{C}$ dochází k tvorbě defektního spinelu a amorfního SiO_2 . Nad teplotou 1050°C dochází ke vzniku mullitu a amorfního SiO_2 . Amorfní SiO_2 přechází na kristobalit při teplotách nad 1200°C [14, 15].



2.2. Průmyslové odpadní materiály

Efektivní využití jemnozrnných průmyslových odpadních materiálů (POM) značně ztěžuje fyzikální podstata, obtížná manipulace a zdravotně technické problémy. Avšak postupně tyto materiály nacházejí uplatnění v nových typech kompozitních materiálů. Mezi nejčastěji používané POM patří popílek z vysokoteplotního spalování uhlí, křemičitý úlet, jemně mletá granulovaná vysokopecní struska atd. [16].

2.2.1. Spalování tuhých paliv

S technologickým pokrokem lidstva, značně roste poptávka po energiích. Tuto poptávku by nebylo možné splnit bez elektráren spalujících uhlí. Uhlí, jako energeticky bohatá surovina, bylo a stále je klíčovou surovinou pro výrobu elektrické energie. Značný význam uhlí je dán jeho zásobami a výskytem, kdy na rozdíl od ropy není koncentrováno v určitých oblastech, ale je rozptýleno po světě. Celosvětové zásoby uhlí se odhadují přibližně na 1 trilion tun, přičemž polovina je uhlí černé [17].

V České republice se uhlí těží již od 19. století a stalo se významným průmyslovým odvětvím. V 90. letech 20. století došlo k poklesu těžby, avšak nyní produkce opět roste. Česká republika disponuje zhruba 10 miliardami tun uhlí, přičemž 37 % tvoří černé uhlí, 60 % hnědé uhlí a 3 % lignit. Produkce uhlí v roce 2012 činila přibližně 60 milionů tun, přičemž 55 % se spotřebuje v elektrárnách [17].

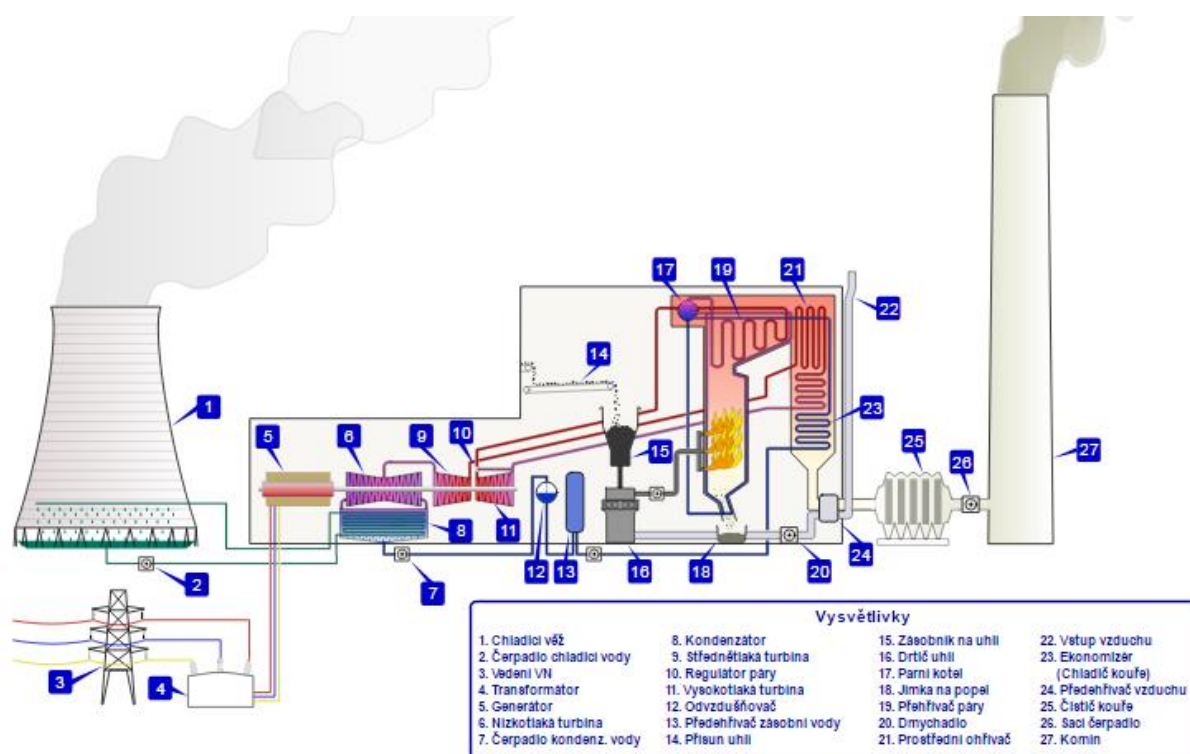
Uhlí spalované v tepelných elektrárnách po sobě zanechává nespalitelný podíl, který má 25 – 30 obj. % původního paliva. Původně odpadní produkt je dnes označován jako vedlejší energetický produkt. Upravený suchý popílek se za předpokladu splnění podmínek dále používá při výrobě betonu, umělého kameniva nebo vyplnění prázdných prostor ve vytěžených dolech, protože je chemicky velmi stálý a nemá negativní vliv na životní prostředí. Největší využití má popílek při výrobě stabilizátu (směs produktů spalování energetického uhlí a odsíření s vodou v různých poměrech) a aglomerátu [18].

2.2.1.1. Vysokoteplotní spalování

Během vysokoteplotního spalování viz Obr. 2 dochází ke spalování lignitu, černého nebo hnědého uhlí při teplotách 1 200 – 1 700 °C. Teplotu spalování ovlivňuje výhřevnost materiálu, jeho granulometrie a konstrukce spalovacího zařízení. V dnešní době jsou preferována prášková ohniště před roštovým ohništěm, kde bylo spalováno kusové uhlí. Do práškových ohnišť je hořáky vháněn uhelný prach, který má mnohonásobně větší měrný povrch oproti

kusovému uhlí a hoření probíhá mnohem rychleji a efektivněji. Odpadním produktem vysokoteplotního spalování je škvára (struska) a jemný popílek. Struska se shromažďuje na dně kotle, odkud je následně odváděna. Pro odvod strusky je zapotřebí vyšší spalovací teplota, aby struska zůstala co nejdéle tekutá pro efektivnější odvod z kotle. Struska obsahuje až 25 % popelovin, zbytek ve formě jemného podílu odchází se spalinami a je zachycen v odlučovačích [19].

Ke splnění emisních limitů je nedílnou součástí vysokoteplotního spalování odsiřovací zařízení. Odsiřovací stanice je značně nákladné a rozměrné zařízení, kde dochází k odsíření spalin pomocí vápenného mléka nebo vápence. Produkty odsíření jsou dihydrát síranu vápenatého (energósádovec) nebo siřičitan vápenatý, který je dále oxidován na síran vápenatý [20].



Obr. 2: Schéma vysokoteplotního spalování [22]

2.2.1.2. Fluidní spalování

Technologie fluidního spalování se dočkala svého uplatnění ve 30. letech 20. stol. Fluidní spalování viz Obr. 3 představuje velmi účinný způsob spalování a s tím spojenou dokonalejší přeměnu energie paliva na elektrickou energii. Jemně namleté uhlí se spaluje v proudu vzduchu (fluidní vrstva), kde se chová jako kapalina. Jemné částice uhlí jsou obklopeny vzduchem, díky čemuž je proces hoření rychlý a dobře regulovatelný. S vyšší účinností spalování je zde možnost spalování paliva s nižší kvalitou (nižší výhřevností).

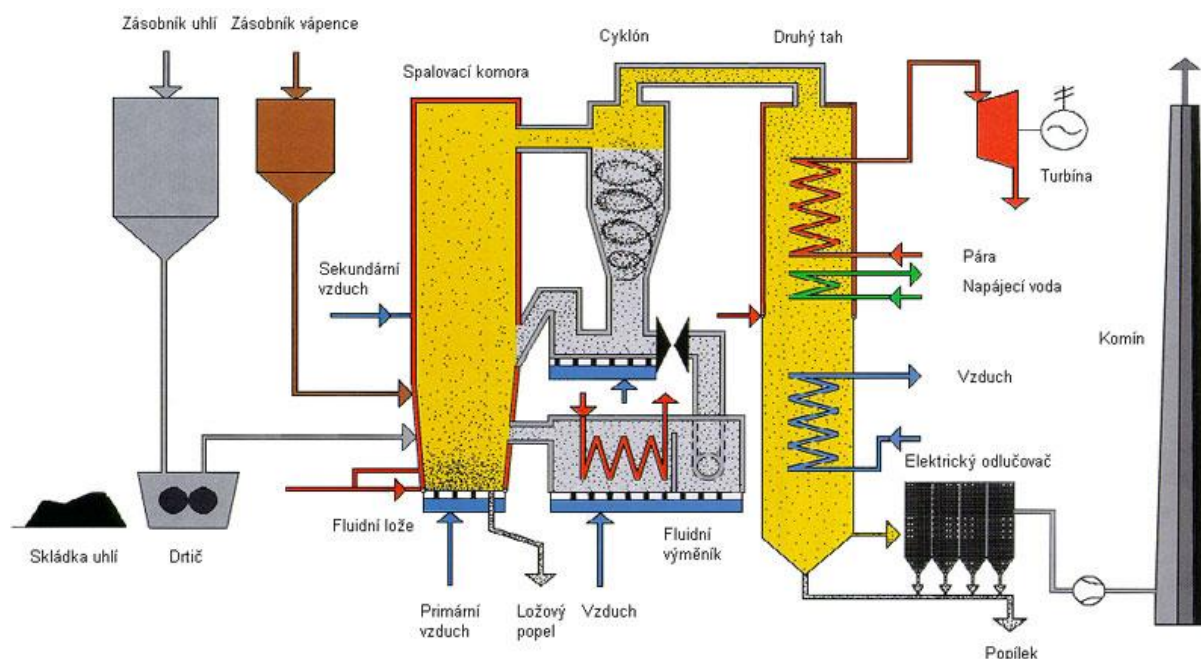
Zásadním rozdílem mezi vysokoteplotním a fluidním spalováním je způsob odsíření. Při fluidním spalování je uhlí do reaktoru dávkováno spolu s mletým vápencem, který slouží jako sorbent oxidu siřičitého při 850 °C. Proto zde není zapotřebí budování velkých a finančně nákladných odsiřovacích zařízení. Další výhodou fluidního spalování je nižší teplota, která

brání vzniku termického NO_x a vzniká pouze palivový NO_x , čímž dochází ke značnému snížení emisí oproti vysokoteplotnímu spalování [19].

Spalování probíhá ve fluidních kotlích, které můžeme rozdělit na atmosférické a tlakové. U atmosférických kotlů proudí spalovací vzduch přes fluidní rošt a zajišťuje vnos a cirkulaci spalovaného materiálu. Rychlost proudícího vzduchu je nastavena tak, aby tíhová síla částice byla v rovnováze se vztlakovou silou a nedocházelo k úletu paliva. Díky rozdílné hmotnosti a granulometrii paliva dochází ve fluidní vrstvě k víření materiálu, čímž dochází k intenzivnější výměně tepla. Při procesu hoření vzniká popílek, který má nižší hmotnost oproti palivu a díky tomu opouští fluidní kotel spolu se spaliny. Nevyhořelé částice paliva jsou odděleny v separátorech a vráceny zpět do kotle, čímž se mnohonásobně prodlužuje doba pobytu jednotlivých částic ve spalovací vrstvě [19].

Fluidní kotle pracující za vysokého tlaku využívají energii, která je obsažena ve stlačených spaliny. Energie těchto spaliny je využívána pomocí plynové turbíny, do níž jsou přiváděny vyčištěné spaliny, které zde expandují. Turbína je na společné hřídeli s kompresorem, který dopravuje stlačený vzduch zpět do kotle [19].

Při fluidním spalování vznikají dva druhy popílku. Filtrový popílek, který se získává oddělením pevných částic od spaliny v mechanických a elektrostatických odlučovačích. Ložový popílek, který propadáva na spodní část kotle, odkud je odebírán. Oba popílky se liší jak granulometrií, tak chemickým složením [21].



Obr. 3: Schéma fluidního spalování [22]

2.2.2. Popílek vysokoteplotního spalování uhlí

Složení vysokoteplotních popílků není vždy stejné a závisí na výchozím palivu a podmínkách jeho zpracování. Obsah nespáleného uhlíku se pohybuje od 2 do 20 %. Převažuje zde skelná fáze, která je zpravidla vyšší než 50 %. Dále vysokoteplotní popílek obsahuje krystalické složky (β -křemen, mullit, rutil, spinel atd.). Hlavním rozdílem vysokoteplotních popílků je obsah CaO , který rozděluje popílky na křemičité a vápenaté. Křemičité popílky mají obsah CaO pod 5 %

a mají vysoký podíl SiO_2 . U vápenatých popílků se obsah CaO pohybuje od 15 do 40 % a je zde vyšší obsah Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Vápenaté popílků vznikají spalováním méně kvalitního uhlí. Vysoký obsah CaO je ve stavebnictví nežádoucí, protože se jedná o tzv. tvrdě pálené vápno, jež pomalu hydratuje a po čase způsobuje objemové nestability [16].

Vysokoteplotní popílek se nevyznačuje hydraulickými vlastnostmi, není schopen reagovat s vodou za vzniku hydratačních produktů. Avšak v přítomnosti hydroxidu vápenatého reaguje s vodou za vzniku produktů jako při reakci cementu s vodou. Jedná se o pucolánovou reakci, které se účastní převážně amorfní SiO_2 s Ca(OH)_2 . Nevýhodou je zde skladování popílků, které po delším vystavení ve vlhkém prostředí ztrácí pucolánový efekt [21].

Koncem 70. let 20. století byl vysokoteplotní popílek využíván jako lehké kamenivo v betonech. Betony s příměsí tohoto popílku vykazovali po 28 dnech pevnost v tlaku 56 MPa a objemová hmotnost se pohybovala v rozmezí 1 100 až 1 800 kg/m^3 . Prvotně byly popílků využívány pro výrobu pórobetonu a jako stabilizáty u dopravních staveb. Postupem času byly vysokoteplotní popílků akceptovány jako latentně hydraulická složka v betonech, která při vhodném chemickém složení významně zlepšuje zpracovatelnost betonu, utěsňuje výslednou strukturu, potlačuje karbonataci a tím přispívá ke zvýšení dlouhodobých pevností. Fyzikálně-chemické vlastnosti vysokoteplotních popílků jsou popsány v normě ČSN EN 450 [16].

2.2.3. Popílků fluidního spalování

Technický pokrok v energetice přinesl nový produkt z odsiřovacích a nízkoteplotních technologií spalování, jimiž je fluidní popílek. Elementární částice mají nepravidelný tvar a poskytují sypanou hmotnost v rozmezí 500 až 700 kg/m^3 . Svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi se značně liší od popílků z vysokoteplotního spalování. Obsahují vyšší podíl oxidu sirového a volného vápna. Díky vyššímu obsahu volného vápna vykazují fluidní popílků pojivové vlastnosti, k nimž přispívá i obsah anhydritu, který se zde nachází z odsiřovacího procesu. Podle normy ČSN EN 206-1 není použití fluidních popílků do betonů přípustné [16].

Podle místa odběru se fluidní popílků dělí na ložový a úletový popílek. Ložový popílek je značně hrubější, jedná se o popílek, který propadl roštem fluidního lože. Naopak úletový popílek je velmi jemný a spolu se spaliny je odváděn z fluidního kotle do elektrických odlučovačů, kde je zachycen. Přestože ložový i úletový popílek jsou ze stejné výchozí suroviny, jejich chemické i fázové složení se značně liší [21].

2.2.3.1. Ložový popílek

Ložový popílek je druhotná surovina vznikající při fluidním spalování. Jedná se o částice s větší velikostí a hmotností, u kterých gravitační síla překoná vztlakovou sílu a propadnou roštem pod fluidním prstencem, odkud je poté popílek odebírán.

Složení ložového popílku se od úletového liší vyšším obsahem měkce páleného vápna a anhydritu. Tyto sloučeniny jsou nositeli hydraulických vlastností, a proto ložový popílek tuhne a tvrdne při smíchání s vodou [21].

2.2.3.2. Úletový popílek

Jedná se o druhotný produkt vznikající při fluidním spalování. Jedná se o jemné částice, u kterých vztahová síla převažuje nad gravitační, a jsou se spalinami odváděny do komínové části, kde jsou separovány na elektrických odlučovačích.

Chemickým a fázovým složením se od ložového popílku liší nižším obsahem oxidu vápenatého a anhydritu a vyšším obsahem oxidu křemičitého a hlinitého [21].

2.2.4. Energosádrovec

S technickým pokrokem v polovině 20. století značně vzrostla energetická poptávka. Pro splnění rostoucí poptávky vzrostl objem spalovaných fosilních paliv. Během spalování fosilních paliv dochází k oxidaci síry, která je v nich obsažena a vzniká oxidu siřičitého. Oxid siřičitý je hlavní složkou kyselých dešťů, které jsou velkou ekologickou hrozbou. Pro snížení emisí oxidu siřičitého byla vyvinuta metoda odsiřování spalin. Pro odsiřování spalin se nejvíce využívá vodní suspenze vápence nebo páleného vápna, která reaguje s oxidem siřičitým za vzniku energosádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Odsiřovací stanice jsou finančně a prostorově náročné, což může být v některých případech problémem. V tom případě je možné odsiřovat spaliny exhalací. Použitá metoda má značný vliv na další využití energosádrovce. Nejvýhodnější je použití metody, která poskytuje co nejčistší síran vápenatý [20].

Energosádrovec se ukázal jako plnohodnotná surovina a průmyslově se využívá při výrobě sádkartónu, sádry, podlah, omítek aj. V cementářském průmyslu je to plnohodnotná náhrada přírodního sádrovce, který se používá jako regulátor tuhnutí v cementu. Od přírodního sádrovce se liší čistotou, velikostí zrn, sypkou hmotností a odlišnou tvorbou krystalů. Avšak na rozdíl od přírodního sádrovce jsou vlastnosti energosádrovce závislé na průběhu odsiřovacího procesu [23].

2.2.5. Mletá granulovaná vysokopecní struska

Již v polovině 20. stol. našla vysokopecní struska (VS) uplatnění ve stavebnictví jako kamenivo do betonu. Na konci 70. let bylo takto zpracovááno nad 90 % celkové produkce. Přednostmi VS jako kameniva v betonu byl definovaný tvar jednotlivých částic, granulometrie, odolnost proti otluku a vysoká výsledná pevnost betonu [16].

V posledních desetiletích se začala využívat mletá granulovaná vysokopecní struska (MGVS). Jedná se o latentně hydraulickou látku a její vlastnosti jsou uvedeny v normě ČSN EN 15167-1 a -2. MGVS musí vykazovat bazicitu vyšší než 1,0 a oxid vápenatý (CaO), oxid hořečnatý (MgO) a oxid křemičitý (SiO_2) musí tvořit nejméně 2/3 hmotnosti. Měrný povrch musí po namletí odpovídat $275 \text{ m}^2/\text{kg}$ [16, 24, 25].

Dnes je MGVS zahrnuto v několika typech cementů:

1. Portlandský struskový cement:
 - CEM II/A-S, 6 – 20 % strusky,
 - CEM II/B-S, 21 – 35 % strusky.
2. Vysokopecní cement:
 - CEM III/A, 36 – 65 % strusky,
 - CEM III/B, 66 – 80 % strusky,
 - CEM III/C, 81 – 95 % strusky.

3. Směsný cement:
 - CEM V/A, 18 – 30 % strusky,
 - CEM V/B, 31 – 50 % strusky.
4. Speciální cementy s velmi nízkým hydratačním teplem:
 - VHL III/B, 66 – 80 % strusky,
 - VHL III/C, 81 – 95 % strusky,
 - VHL V/A, 18 – 30 % strusky,
 - VHL V/B, 31 – 50 % strusky.

Průmyslově se GBFS vyrábí prudkým ochlazením struskové taveniny, která je vedlejším produktem při výrobě železa. Prudké zchlazení vede k eliminaci krystalického podílu a získání granulovaného materiálu se sklovitým charakterem. Díky vhodnému chemickému složení a sklovitému charakteru je GBFS nositelem latentně hydraulických vlastností. Latentně hydraulické látky po přidavku vody tuhnou a tvrdnou, ale pouze v přítomnosti chemické aktivace. Aktivátory rozdělujeme na zásadité a síranové, přičemž jako síranové aktivátory se používá sádrovec případně anhydrit. Jako zásaditý aktivátor se používá portlandský cement nebo vápno [16].

2.2.6. Křemičitý úlet

Křemičitý úlet známý rovněž pod názvem *mikrosilika*, se ve stavebnictví využívá již přes 70 let. Jako mikrosilika se označují převážně kulovité částice (většinou o rozměrech pod 1 μm) amorfního oxidu křemičitého, které jsou vedlejším produktem zachyceným na filtrech při výrobě křemíkových kovů a ferosilicia. Při zachycení na filtrech se sypná hmotnost mikrosiliky nachází v rozmezí 150 až 350 kg/m^3 a měrný povrch se pohybuje v rozmezí 1 500 až 3 500 m^2/kg . Požadavky na mikrosiliku jsou definovány v ČSN EN 13 263-1 a -2. Mikrosilka vykazuje výrazné pucolánové vlastnosti a používá se ke zlepšení vlastností čerstvého i zatvrdlého betonu. Po aktivaci portlandským cementem vyvolává nárůst hydratačního tepla, urychluje tvrdnutí, zvyšuje těsnost výsledné struktury a vyšší výsledné pevnosti [16].

2.3. Využití elektrárenských popílků

2.3.1. Příprava a charakterizace keramických materiálů s využitím popílků

Xiulan Wu a spol. se zabývali přípravou keramických materiálů o nízké hustotě a vysoké pevnosti s použitím elektrárenských popílků. Původní složení popílku hraje důležitou roli v přípravě keramického materiálu. Pomocí rentgenové difrakce a rastrovacího elektronového mikroskopu bylo zkoumáno fázové složení a mikrostruktura keramického střepu. Nejlepší slinovací teplota byla 1 370 $^{\circ}\text{C}$, při níž byla objemová hustota 2,61 g/cm^3 a pevnost 52 MPa [26].

Popílek z vysokoteplotního spalování se skládá z mullitu, skelné fáze a dalších sloučenin. Mangialardi [27] zkoumal 4 různé druhy popílků a jejich chování v závislosti na teplotě. Zatímco Wang a spol. [28] zkoumali objemovou hmotnost, pevnost v tlaku, absorpci vlhkosti a vyluhovatelnost těžkých kovů ze slinutých střepů v závislosti na teplotě a době slinování.

2.3.2. Příprava nových keramických materiálů s vysokým obsahem Al_2O_3 získaného z popílků

Studie se zabývá využitím popílků s vysokým obsahem oxidu hlinitého pro výrobu keramických dlaždic. Byl zkoumán vliv popílku na mikrostrukturu a výsledné vlastnosti vypáleného materiálu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorků obsahující 60 hm. % popílku a 4 hm. % quartzu, vypálených při 1 200 °C. Vzorky dosahovaly pevnosti v tlaku 51,28 MPa, absorpční kapacity 0,47 %, otevřené porozity 1,1 % a lineárního smrštění 13,51 %. Tyto hodnoty převyšují požadavky na porcelánovou dlažbu. Výsledné vlastnosti jsou přisuzovány systému bohatému na oxid hlinitý, který má velký vliv na krystalické složení a zhuštění vzorku. Tato studie poskytuje efektivní využití průmyslového odpadu bohatého na oxid hlinitý [29].

2.3.3. Vliv fluidních popílků na vlastnosti cementových kompozitů

Studie se zabývá zkoumáním vlivu fluidního popílku na fyzikálně-mechanické a tepelně-technické vlastnosti konopných výplňových hmot. Referenční složení se skládalo z 38 hm. % plniva mineralizovaného sodným vodním sklem, 42 hm. % pojiva (70 hm. % vápenný hydrát a 30 hm. % cement) a 20 hm. % vody. Během experimentu byla pojivová část nahrazována určitým množstvím fluidního popílku. Obsah fluidního popílku v pojivové složce byl 5, 10 a 15 hm. %.

Z výsledných hodnot bylo zjištěno, že s rostoucím přídatkem fluidního popílku dochází k poklesu pevností, objemové hmotnosti a součinitele tepelné vodivosti [30].

2.3.4. Charakterizace popílků pro výrobu geopolymérů s pokročilou aplikací

Pro studii byly použity popílky z různých Australských elektráren (Collie, Eraring, Tarong) a Mongolska. Australské popílky byly z vysokoteplotního spalování, zatímco Mongolské popílky z fluidního spalování. Vzhledem k jejich různému chemickému a mineralogickému složení se popílky při alkalické aktivaci chovali odlišně [31].

Výraz geopolymery se objevil v roce 1 970 a jednalo se o označení materiálu vytvořeného polykondenzací oxidu hlinitého a křemičitého. Při geopolymerní reakci dochází k rozpouštění oxidu hlinitého a silikátů v alkalickém prostředí. Rychlost rozpouštění je značně ovlivněna mineralogickým složením a fázovým složením vstupních surovin. Amorfni fáze se rozpouští rychleji než krystalická fáze [31]. Vzhledem ke svým ohnivzdorným vlastnostem by mohly být geopolymery použity pro výrobu žárově odolných povlaků [32]. Rovněž byla zjištěna odolnost vůči působení kyselého prostředí [33]. Chemické složení jednotlivých popílků bylo stanoveno metodou XRF a je uvedeno v *Tab. 5*.

Tab. 5: Chemické složení popílků použitých pro výrobu geopolymérů [33]

Oxidy	Collie (Austrálie) (hm.%)	Eraring (Austrálie) (hm.%)	Tarong (Austrálie) (hm.%)	Baganuur (Mongolsko) (hm.%)	Shivee ovoo (Mongolsko) (hm.%)
SiO ₂	51,38	65,47	73,68	55,2	33,85
Al ₂ O ₃	26,90	23,00	22,40	14,15	12,15
Fe ₂ O ₃	13,20	4,03	0,64	10,55	9,89
CaO	1,74	1,59	0,08	15,00	30,80
K ₂ O	0,90	1,68	0,53	1,31	0,73
TiO ₂	1,47	0,84	1,28	0,25	0,35
MgO	1,41	0,51	0,17	1,56	6,41
Na ₂ O	0,41	0,56	0,09	–	–
P ₂ O ₅	1,09	0,27	0,08	–	–
SrO	0,23	0,05	0,01	0,25	0,44
MnO	–	–	–	0,34	1,19
SO ₃	–	–	–	1,23	3,65
LOI (1000 °C)	0,44	1,37	0,79	1,05	0,30
Suma aluminosilikátů	78,30	88,47	96,08	69,35	46,00
Suma alkálií	1,31	2,24	0,62	1,31	0,73
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,91	2,85	3,29	3,90	2,78
Si/Al (molární)	1,62	2,42	2,79	3,32	2,37

U popílků z Austrálie byla pro přípravu geopolymerní pasty použita pouze amorfni část popílku. Chemické složení amorfni části bylo získáno odečtením obsahu krystalické složky, naměřené kvantitativní XRD metodou, od celkového chemického složení. Při použití pouze amorfni části je dosaženo lepších mechanických vlastností než při použití popílku s původním chemickým složením [31, 34].

Mineralogické složení popílku má zásadní vliv na tepelnou odolnost geopolyméru. Pro zlepšení těchto vlastností je nezbytné modifikovat mikrostrukturu. Pro modifikaci byla zvolena kalcinace geopolyméru v rozmezí teplot 600 až 1 000 °C, po dobu 6 hodin.

Ze získaných výsledků bylo zjištěno, že chemickou odolnost geopolymérů je možné zvýšit kalcinací při vyšší teplotě. Popílků z vysokoteplotního spalování (Australské) můžou být použity pro výrobu chemicky a tepelně odolných materiálů. Popílků z fluidního spalování (Mongolské) jsou pro tuto aplikaci omezeny nízkým obsahem oxidu hliníku a vysokým obsahem oxidu vápenatého. Nicméně přítomnost oxidu vápenatého zlepšuje pojivové vlastnosti materiálu [31].

2.3.5. Výroba cihel z elektrárenského popílku

Pimraks K. a spol. se zabývali možnostmi využití elektrárenských popílků pro výrobu cihel. Popílek může být sám o sobě vhodnou surovinou pro výrobu cihel, protože má vhodné keramické složení a vlastnosti. Výzkum se zabýval vlivem granulometrie popílku na vlastnosti vypáleného střepu, vhodného množství vody pro tváření a vhodné teploty pro výpal. Cihly připravené s přídavkem vody 17,5 hm. % a teplotou výpalu v intervalu 900 až 950 °C dosahovaly vlastností srovnatelných s průmyslově vyráběnými cihlami, přičemž vhodná granulometrie se pohybovala v intervalu 40 – 60 µm [35].

Výrobou cihel z elektrárenských popílků se zabýval rovněž Robert L. Day a spol., kteří prokázali, že elektrárenské popílků mohou být alternativou pro výrobu standartních hliněných cihel. Takto připravované cihly mohou vést k energetické úspoře, protože k jejich výpalu postačí nižší teploty a kratší doba výpalu [36].

2.3.6. Využití fluidních popílků v žárovzdorných materiálech

Studie [37] se zaměřuje na využití energetických produktů vznikajících při spalování uhlí v elektrárnách, konkrétně na popílků vznikajících během fluidního spalování. Fluidní popílků byly testovány v mnoha typech žárovzdorných materiálů. Jejich uplatnění se nabízí v lehčených šamotových cihlách, šamotových cihlách pro vyzdívku, šamotových cihlách odolných vůči kyselému prostředí nebo v žárobetonech.

Dřívější výzkum potvrdil, že vysokoteplotní popílků jsou vhodnou surovinou pro výrobu žárovzdorných materiálů. Avšak je zde vysoká poptávka po vysokoteplotním popílků pro výrobu betonu a pórobetonu. Navíc kvůli snížení emisí NO_x obsahuje vysokoteplotní popílek amoniak, který je přidávám při spalování.

Využitím fluidních popílků v žárovzdorných materiálech se v České republice zabývá firma P-D Refractories CZ a.s., která chce použít popílek pro přípravu lehčených izolačních šamotových cihel, malt a žárobetonů. Primárně se firma zabývala analýzou popílku, chováním popílko-jílových směsí a vytvořením směsi pro lehčené šamotové cihly. Zdárný výzkum by mohl vést k úspoře surovin, nákladů a snížení nepříznivých vlivů na životního prostředí.

V experimentu byl použit fluidní popílek z elektrárny Tisová, kde je spalováno hnědé uhlí. Chemické složení fluidního popílku je v Tab. 6. Dále byly použity 3 druhy jílu. Jíl A – kaolinický žárovzdorný jíl s dobrou vazebnou silou a slinovatelností. Mineralogické složení: 65 % kaolin, 25 % illit-hydromuskovit, 3 % illit-montmorillonit a 5 % křemene. Jíl B – montmorilotický jíl s nízkou slinovací teplotou. Mineralogické složení: 29 % montmorillonit, 27 % illite, 11 % kaolín a 20 % křemen. Jíl C – kaolínový jíl, využívající se pro výrobu žárovzdorného ostřiva. Mineralogické složení: kaolinit a křemen.

Tab. 6: Chemické složení použitého popílku

Oxidy	Hm. %
SiO	35,1
Al ₂ O ₃	23,3
Fe ₂ O ₃	5,5
TiO ₂	5,4
CaO	21,5
MgO	1,6
K ₂ O	0,5
Na ₂ O	0,1
SO ₃	2,5
LOI	-4,5

Pro testování byl zvolen poměr popílku ku jílu 3:1, 1:1 a 1:3. Jíl a popílek byly za sucha promíchány, poté k nim bylo přidáno 12 hm. % vody. Vzorky o průměru a délce 50 mm byly vylišovány na hydraulickém lisu HERZOG. Následně byly vysušeny při 105 °C a vypáleny v tunelové peci při 880, 980, 1 050 a 1 320 °C. Po výpalu byla změřena objemová hmotnost vzorků a jejich smrštění.

U vzorků, kde byl použit jíl A a 75 hm. % popílku, došlo ke vzniku trhlin po vylišování. U vzorků, kde byl použit jíl A a 50 hm. % popílku, došlo ke vzniku trhlin až během sušení. Během výpalu nedošlo ke vzniku nových trhlin u žádného ze vzorků. Vzorky obsahující jíl B se obtížně míchaly a všechny vzorky popraskaly během sušení.

V další části se výzkumný tým zabýval testováním odlehčených šamotových cihel. Pro přípravu vzorků byl použit jíl A a B, fluidní popílek a expandovaný perlit. Pro měření byly lisováním připraveny vzorky o velikosti 100x100x50 mm. Vzorky byly vysušeny při 110 °C a vypáleny při 880 a 1 000 °C v tunelové peci. Po výpalu byla stanovena jejich objemová hmotnost a smrštění.

Z výsledných hodnot bylo zjištěno, že potřebné množství vody pro zvlhčení roste s množstvím popílku ve směsi. U všech vzorků objemová hmotnost klesá s rostoucím obsahem popílku a roste s teplotou výpalu.

Výzkum prokázal využití fluidních popílků pro tvarové materiály, kdy je možné použít 10 – 15 hm. % popílku. U netvarových materiálů by fluidní popílek mohl nahradit jak část jemného ostřiva, tak i pojiva.

Hlavní výhodou při použití fluidního popílku je snižování smrštění tělesa při výpalu. Fluidní popílek obsahuje kalcit, který po výpalu přechází na CaO. A právě CaO způsobuje menší smrštění tělesa během výpalu. Tento děj je způsoben přítomností anorhity, který se objevuje ve vypáleném tělese při teplotách nad 950 °C jako metastabilní gehlenit. Vytvoření gehlenitu a anorhity je doprovázeno objemovou expanzí vypalovaného tělesa. Tyto objemové změny probíhají v teplotním intervalu, kdy dochází k intenzivnímu smršťování v důsledku slinování, což má za následek menší výsledné smrštění.

Avšak přítomnost kalcitu způsobuje dodatečné objemové změny po výpalu. Po výpalu reaguje oxid vápenatý se vzdušnou vlhkostí za vzniku hydroxidu vápenatého. Ten má vyšší molární objem než původní oxid vápenatý, a proto dochází k expanzi a narušení struktury vzorku [37].

3. Experimentální část

3.1. Použité suroviny a chemikálie

- Fluidní ložový popílek (elektrárna Tisová, datum odběru: 16. 12. 2016)
- Fluidní filtrový popílek (elektrárna Tisová, datum odběru: 16. 12. 2016)
- Šamotový zlom 0 – 3 mm (P-D refractories CZ a.s.)
- Lupek BX (P-D refractories CZ a.s.)
- TPU – vazný žárovzdorný jííl (P-D refractories CZ a.s.)
- Vodní sklo sodné – Vodní sklo a.s. Obsah Na_2O 16,15 % a obsah SiO_2 30,70 %

Pozn.: Fluidní popílký byly zvoleny podle obsahu volného vápna a anhydritu.

3.2. Příprava vzorků

Navážky surovin pro přípravu zkušebních vzorků s fluidním filtrovým a ložovým popínkem jsou zobrazeny v Tab. 7. Navážky se liší pouze v množství vody potřebné k vlhčení směsi a vzniku keramické drotenky. Filtrový popílek obsahoval jemnější částice s větším měrným povrchem, a proto bylo zapotřebí většího množství vody. Navážky pro přípravu vzorků s vodním sklem jsou zobrazeny v Tab. 8. Množství vodního skla je napočítáno na množství použitého popínku. Pro měření byly připraveny vždy 3 vzorky jedné sady.

Tab. 7: Navážky pro přípravu vzorků

Filtrový popílek	Navážky (g)						
	0 %	1 %	2 %	5 %	10 %	20 %	30 %
Ostřivo	34,6	41,3	40,9	39,7	37,6	33,4	29,3
Lupek	103,3	123,8	122,5	118,8	112,5	100,0	87,5
TPU	68,6	82,4	81,6	79,1	74,9	66,6	58,3
Popílek	0	2,5	5,0	12,5	25,0	50,0	75,0
Voda	25,0	25,0	25,0	27,0	30,0	34,0	40,0
Ložový popílek	Navážky (g)						
	0 %	1 %	2 %	5 %	10 %	20 %	30 %
Ostřivo	34,7	41,3	40,9	39,7	37,6	33,4	29,3
Lupek	103,3	123,8	122,5	118,8	112,5	100,0	87,5
TPU	68,7	82,4	81,6	79,1	74,9	66,6	58,3
Popílek	0	2,5	530	12,5	25,0	50,0	75,0
Voda	20,0	25,0	25,0	25,0	30,0	30,0	30,0

Tab. 8: Navážky pro přípravu vzorků

	Navážky (g)			
Filtrový popílek	10 %		30 %	
Vodní sklo	12 %	30 %	12 %	30 %
Ostřivo	37,6	37,6	29,3	29,3
Lupek	112,5	112,5	87,5	87,5
TPU	74,9	74,9	58,3	58,3
Popílek	25,0	25,0	75,0	75,0
Voda	30,0	30,0	40,0	40,0
Vodní sklo	3,0	7,5	9,0	22,5

3.2.1. Mísení

Keramická směs byla připravována na laboratorní planetové míchačce. Nejprve bylo do míchací nádoby přidáno ostřivo, lupek a voda. Po homogenizaci byla přidána směs popílku a jílového pojiva (TPU). Tento způsob byl zvolen pro dosažení lepší homogenity výsledné směsi. Voda nejprve smočila veškerý povrch ostřiva a následně na sebe adsorbovala jemný pojivový podíl. Při odlišném způsobu mísení došlo ke vzniku aglomerátů jemného podílu s vodou, zatímco podíl ostřiva zůstal odloučen.

3.2.2. Lisování

Zhomogenizovaná směs byla tvarována jednostranným lisováním v ocelové válcové formě o průměru 5,5 cm. Lisování bylo provedeno na hydraulickém lisu BetonSystem DESTTEST 3310, konkrétně na lisu BS-3 000 viz Obr. 7. Pro lisování byl zvolen tlak 25 MPa, působící na těleso 50 sekund. Po vyjmutí z formy byla u všech vzorků stanovena hmotnost a rozměry.

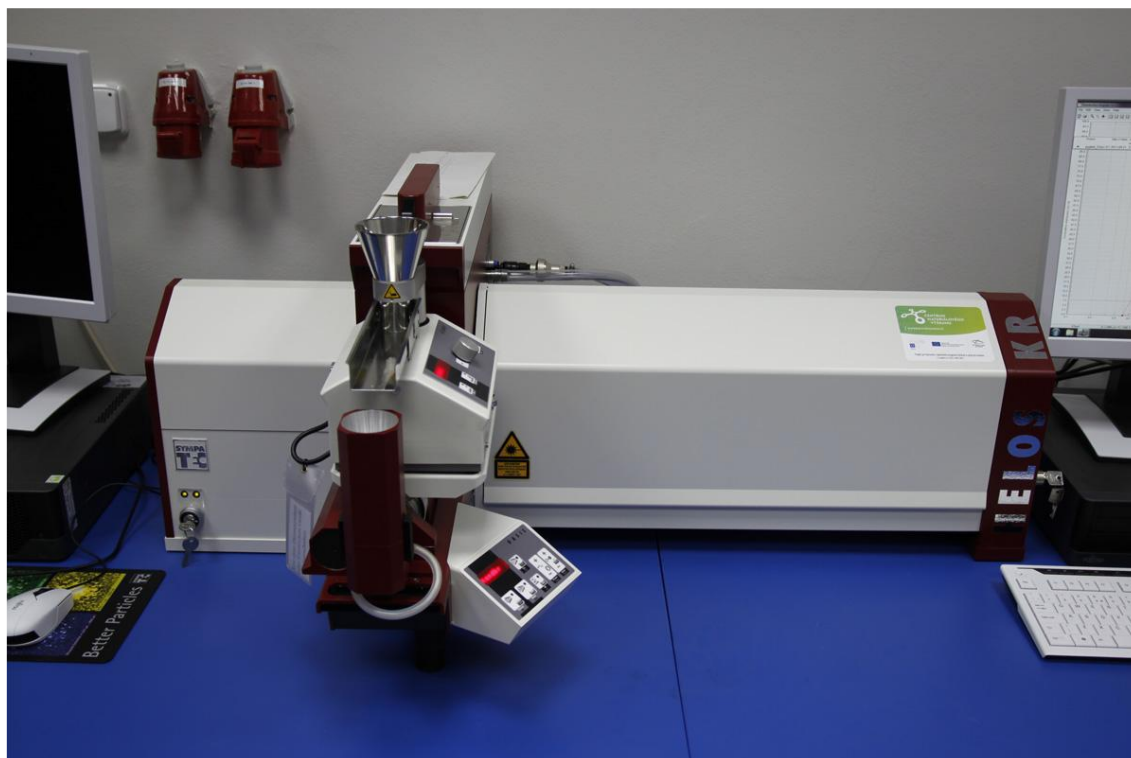
3.2.3. Sušení a výpal

Sušení bylo provedeno pomocí sušárny WTB Binder. Vzorky byly sušeny při 105 °C, dokud nebylo dosaženo konstantní hmotnosti. Po vysušení byla u vzorků stanovena hmotnost a rozměry. Vzorky byly umístěny do kanthalové muflové pece Clasic 7013L, kde proběhl jejich výpal. Při přípravě těles byl použit teplotní režim skládající se z teplotní rampy 2 °C/min na teplotu 400 °C, rampa 0,5 °C/min na 550 °C, rampa 2 °C/min na 1 125 °C, 2 hodinová izoterma a rampa 2 °C/min na 500 °C. U vypálených vzorků byla po ochlazení stanovena výsledná hmotnost a rozměry.

3.3. Stanovení distribuce velikosti částic

V posledních letech je pro stanovení distribuce velikosti částic využívána laserová difrakce, která je flexibilní a umožňuje měření aerosolů, suspenzí a emulzí. Princip měření je založen na použití laserové paprsku, který dopadá na částice a je vychýlen z původního směru. Velké částice rozptýlí světlo na malé úhly, zatímco malé částice rozptýlí paprsek na velké úhly. Úhel rozptylu světla je analyzován a pomocí Mia teorie je vypočítána velikost částice. Ta je vykazována jako objemový ekvivalent koule o daném průměru [38].

Distribuce velikosti částic byla měřena pomocí laserového analyzátoru SYMPATEC HELOS KR viz *Obr. 4*, který umožňuje měření velikosti částic v rozmezí od 0,1 do 1 850 μm . Přístroj umožňuje dispergaci vzorků suchým i mokrým způsobem. Pomocí laserového analyzátoru byla suchým způsobem stanovena velikost částic pojivové složky (TPU), ložového a filtrového popílku [39].



Obr. 4: Laserový analyzátor velikosti částic [39]

3.4. Stanovení volného vápna

Obsah volné vápna byl stanoven sacharátovou metodou podle normy ČSN P 72 2080. Přičemž stanovení bylo provedeno u filtrového, ložového a pomletého ložového popílku z elektrárny Tisová [40, 41]. Ložový popílek byl pomlet na vibračním mlýně HK 40.

Postup stanovení:

1. Na analytických vahách byl navážen přibližně 1 g popílku, hmotnost byla odečtena s přesností na 1 mg.
2. Navážka byla kvantitativně převedena do Erlenmayerovy baňky spolu s 50 ml destilované vody a 10 g sacharózy.
3. Erlenmayerova baňka se směsí byla umístěna na třepačku po dobu 15 minut.
4. Obsah baňky byl poté zfiltrován na Büchnerově nálevce za sníženého tlaku.
5. Filtrát byl kvantitativně převeden do odměrné baňky a titrován roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jako indikátor byl použit fenolftalein.
6. Výsledný obsah volného vápna byl vypočítán podle vztahu:

$$\%_{\text{CaO}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot F_r \cdot M_{\text{CaO}} \cdot 100}{m_{\text{navážky}}}, \quad (3.1)$$

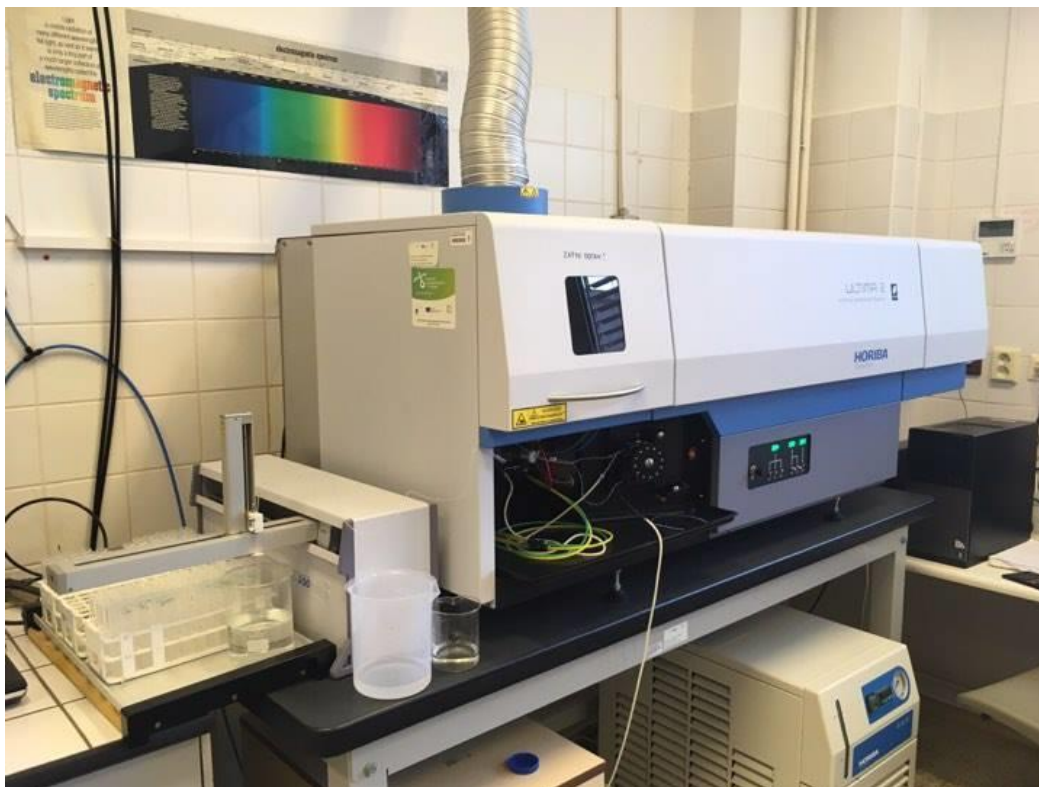
kde V_{HCl} je spotřeba odměrného roztoku, c_{HCl} je koncentrace odměrného roztoku, F_r je faktor titrace, M_{CaO} je molární hmotnost oxidu vápenatého a $m_{\text{navážky}}$ je hmotnost naváženého popílku.

3.5. Prvková analýza

Pro prvkovou analýzu byla použita optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Princip metody je založen na přeměně atomů prvků ve vzorku na ionty pomocí plazmového výboje. K ionizaci atomů dochází v hořáku s indukčně vázaným plazmatem, které je vytvářeno střídavým vysokofrekvenčním polem. Vzorek je ve formě aerosolu dopravován do hořáku nosným plynem (nejčastěji argonem), kde dochází k odpaření, atomizaci a následné excitaci při teplotě 10 000 K. Vysoká teplota minimalizuje případné chemické interference. V excitovaném stavu nejsou atomy stabilní a přechází na základní stav, přičemž vyzáří energii o přesně definované vlnové délce pro konkrétní prvek. Emitovaná energie je pomocí detektoru převedena na elektrický signál, který je zpracován na emisní čárové spektrum, podle kterého se určí odpovídající prvek [42].

Pro měření byly vzorky (0,519 5 g ložové a 0,505 7 g filtrového popílku) roztaveny s přídavkem 7,7 g tavidla (tetraboritan:metaboritan 3:1) a 0,3 g LiBr. Po vytavení při teplotě 1 000 °C byla směs rozpuštěna ve 150 ml roztoku ($\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ 1:2) po dobu 30 min, při teplotě 170 °C na magnetické míchačce. Následně byl roztok kvantitativně převeden do 0,5 l odměrné baňky a baňka byla doplněna po rysku. Z odměrné baňky byl odebrán vzorek pro ICP-OES analýzu viz *Obr. 5*.

Pro analýzu obsahu síry a uhlíku byl použit spalovací analyzátor G4 ICARUS HF viz *Obr. 6* s vysokofrekvenční pecí a infračerveným spektrometrem (FT-IR). Princip metody je založen na umístění vzorku v keramickém kelímku umístěném ve vysokofrekvenční peci. Pec je profukována čistým kyslíkem, čímž je dosaženo optimálního spalování. CO_2 a SO_2 vznikající při spalování jsou analyzovány FT-IR [43].



Obr. 5: Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem Jobin Yvon Horiba Ultima



Obr. 6: G4 ICARUS CS HF[43]

3.6. Isotermická kalorimetrie

Isotermické kalorimetry udržují reakční systém při konstantní teplotě. Principem měření je vyrovnávání teplotního gradientu mezi referenční nádobou a měřeným vzorkem. Je možné použít různé konstrukce chladičů. Moderní kalorimetry mají dvojitou ampulkovou konfiguraci, která obsahuje ampuli se vzorkem a referenční ampuli. Dvojitý princip umožňuje porovnávat teplotní tok z měřeného vzorku s referenčním vzorkem. Toto uspořádání zvyšuje stabilitu a minimalizuje okolní vliv. Isotermická kalorimetrie se používá k zjištění hydraulické aktivity portlandského cementu, pucolánové aktivity popílků nebo zjištění vlastností latentně hydraulické strusky. Isotermická kalorimetrie zajišťuje konstantní měření a je proto vhodným přístrojem pro studium počátečního stádia hydratace, kdy je poměr tepelného toku relativně vysoký [44].

Měření bylo provedeno na osmikanálovém isotermickém mikrokalořimetru od firmy TA Instruments viz *Obr. 7*, který je navržen pro studium tuhnutí hydraulických pojiv. Měření bylo provedeno při teplotě 20 °C, přičemž popílek a voda byly smíchány v kalorimetru.



Obr. 7: Isotermický kalorimetr

3.7. Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku je označení pro mezní napětí při největším zatížení, které působí na zkušební těleso při zkoušce tlakem. U zkušebních těles, která mají velký poměr délky ku příčným rozměrům, může dojít k porušení nejen pevnosti v tlaku, ale i ke ztrátě stability při zatěžování. Z tohoto důvodu je potřeba zkoušet pevnost v tlaku na vzorcích o malé šířce.

Mechanické vlastnosti byly stanovovány na hydraulickém lisu BetonSystem DESTTEST 3310 viz *Obr. 8*, pevnost v tlaku byla stanovena na lisu BS-300 [45].



Obr. 8: Hydraulický lis pro mechanické testování [45]

3.8. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metoda pro analýzu struktury pevných látek. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni látku identifikovat. Princip metody spočívá v interakci rentgenového záření s elektrony [46].

Při interakci rentgenového paprsku s látkou může docházet k fluorescenčnímu záření, emisi elektronů nebo rozptýlení záření [47]. Pro metodu XRD je nejdůležitější záření rozptýlené a to konkrétně pružný (bezfotonový) rozptyl. Po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření dochází ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a jejich uspořádání v prostoru, které jsou jedinečné pro daný krystalický útvar [46].

Měření bylo provedeno na rentgenovém difraktometru značky Empyrean od firmy Panalytical viz *Obr. 9* s goniometrem Bragg-Brentano. Nastavení XRD analýzy je zobrazeno v *Tab. 9*. Pro měření byla použita metoda RIR (Reference Intensity Ratio) a Rietveldova metoda. Vzorky byly před měření rozemlety v ocelové misce na vibračním mlýnu.

Tab. 9: Nastavení při XRD analýze

Materiál anody	Cu
K-alfa 1	1,540598 [Å]
K-alfa 2	1,544426 [Å]
Monochromátor	Ne
Generované napětí	40 [kV]
Proud	30 [mA]



Obr. 9: Rentgenový difraktometr Empyera [48]

3.9. TG-DTA-EGA

Termogravimetrická analýza (TG) je metoda pro určení termické stability materiálu a stanovení frakcí těkavých podílů na základě sledování úbytku hmotnosti při ohřevu. Změna hmotnosti vzorku může být způsoben rozkladem, chemickou reakcí, sublimací, vypařováním, magnetickou a elektrickou transformací a je sledován v závislosti na teplotě nebo čase. Vzorky mohou být měřeny v inertní nebo oxidační atmosféře. Základem této technika jsou citlivé termováhy umístěné v pícce [49].

Diferenční termická analýza (DTA) měří teplotní rozdíl mezi vzorkem a referenčním materiálem v závislosti na teplotě. Pozorované teplotní rozdíly jsou způsobeny fyzikálními a chemickými ději probíhajícími ve vzorku. U obou metod hraje důležitou roli velikost vzorku, rychlost ohřevu/chlazení a použitá atmosféra [50].

Pro plynovou analýzu byl použit infračervený spektrometr (FT-IR) a hmotnostní spektrometr (MS). Princip infračervené spektroskopie je založen na interakci IR záření s molekulou, přičemž dochází ke změně vibračních a rotačních stavů. Je možné pozorovat pouze molekuly s dipólovým momentem. Aby došlo k absorpci záření, musí frekvence záření odpovídat vibrační frekvenci molekuly [51]. Princip hmotnostní spektroskopie je založen na ionizaci molekul a jejich separaci v analyzátoru, na základě jejich poměru hmotnosti a náboje. Separované molekuly dopadají na detektor, který určuje počet přítomných iontů [52].

Měření bylo provedeno na soustavě DSC SDT Q600 od firmy TA INSTRUMENTS, infračerveném analyzátoru THERMO NICOLET IS10 od firmy ThermoFisher SCIENTIFIC a hmotnostním spektrometru QGA od firmy HIDEN ANALYTICAL viz *Obr. 10*. Měření začínalo při 30 °C, byla použita rychlost ohřevu 10 °C za min do teploty 1 350 °C v atmosféře vzduchu. Přívod a měřící cela v infračerveném analyzátoru byla temperována na teplotu 200 °C. Do MS byl plyn přiváděn při teplotě 150 °C, sání 16 ml/min, ionizace byla prováděna žhaveným filamentem, jako analyzátor byl použit kvadrupól [53].

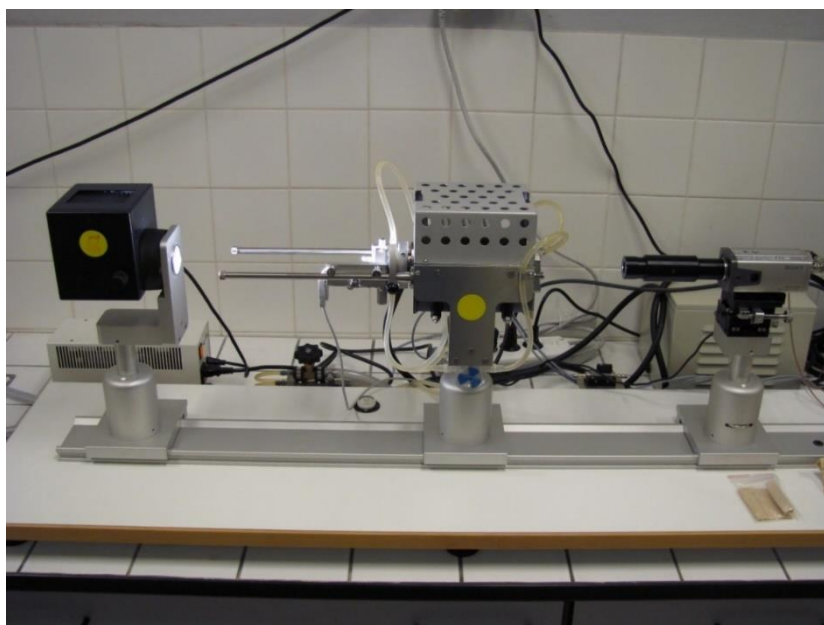


Obr. 10: Zařízení TG-DTA-EGA (vpravo TG-DTA, vlevo dole MS, vlevo nahoře IR)

3.10. Žárová mikroskopie

Žárový mikroskop je přístroj pro stanovení vysokoteplotních charakteristik široké škály materiálů. Metoda měření je založena na termo-optické analýze. Podle siluety měřeného vzorku se dají určit teploty slinutí (smrštění zkušebního tělesa), měknutí (zaoblení hran zkušebního tělesa), bodu polokoule (teplota, při níž vzorek zaujímá tvar polokoule) a bodu tečení (pokles výšky tělesa na jednu třetinu). Žárová mikroskopie byla použita pro zjištění vlivu fluidního popílku na teplotu slinování [54].

Pro měření byl použit žárový mikroskop EM201 od firmy Leitz viz *Obr. 11*. Rychlost ohřevu byla nastavena 2 °C/min do teploty 1 600 °C, jako atmosféra byl použit vzduch.



Obr. 11: Žárový mikroskop EM201 [55]

3.11. Žárová dilatometrie

Žárová dilatometrie poskytuje informaci o objemových změnách vzorku během výpalu. Princip měření je založen na umístění vzorku do pícky a mírném (volném) přitlačení pístem. Během rostoucí teploty dochází v materiálu k fyzikálním změnám, které se projevují na celkovém objemu vzorku. Změny objemu vzorku jsou detekovány posuny pístu přiloženém na vzorku.

Pro měření byl použit přístroj SETARAM SETSYS EVO 24 od firmy SETARAM Instrumentation viz *Obr. 12*. Teplotní rampa byla 5 °C/min do 1 125 °C, následovala 2 hod izoterma. Komora se vzorkem byla profukována Ar + O₂ v poměru 2:1. Měření bylo provedeno na vzorcích zbroušených na rozměry 9 x 9 x 10 mm se zatížením 5 g.



Obr. 12: Žárový dilatometr [56]

3.12. Elektronová mikroskopie

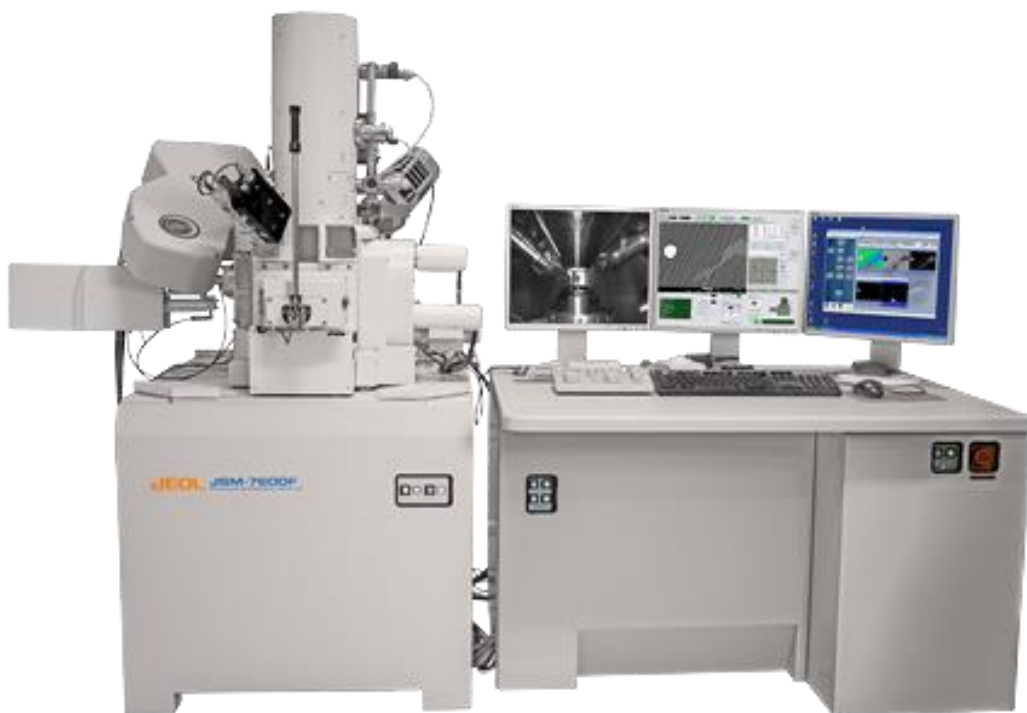
Rastrovací elektronová mikroskopie je metoda využívající se k studiu struktury látek. Princip metody je založen na interakci svazku elektronů s povrchem vzorku. Zdrojem primárních elektronů je žhavená katoda (wolframový drátek, tyčinka z hexaboridu lanthanu nebo Schottkyho katoda). Emitované elektrony jsou urychlovacím napětím a soustavou elektromagnetických/elektrostatických čoček fokusovány na vzorek. Elektronový svazek skenuje vytyčený povrch vzorku, přičemž z každého místa je emitován signál, ze kterého je vytvořen finální obraz. Pro měření je důležité dosažení vysokého vakua, které zaručuje, že elektronový svazek nebude interagovat s částicemi z ovzduší [57].

K zobrazení povrchu vzorku se využívá sekundárních elektronů. Sekundární elektrony (SE) mají energii přibližně 50 eV a vystupují z hloubky cca 10 nm. Kopírují tedy povrch a přináší informace o jeho topografii. Díky nízké energii SE se z nakloněných ploch na povrchu vzorku dostane do detektoru více sekundárních elektronů než z těch, které jsou položeny kolmo

k elektronovému svazku. Výsledkem je vyšší intenzita signálu přicházejícího do detektoru. Zpětně odražené elektrony (BSE) vystupují z větší hloubky vzorku a reagují na změnu složení (protonové číslo). Jedná se vlastně o primární elektrony vracející se po Coulombovské interakci s jádrem atomu s malou ztrátou energie. Produkce BSE závisí na protonovém čísle, proto v režimu BSE vystupují místa tvořena těžšími prvky jako světlé oblasti a naopak tmavé oblasti značí lehké prvky. Během měření dochází ke vzniku rentgenového záření, které může být detekováno pomocí energiově nebo vlnově disperzního spektrometru (EDS/WDS). Pomocí těchto metod je možné stanovit prvek a jeho množství ve vzorku. EDS je běžnější díky nižším nákladům a rychlejšímu získání spektra, ale WDS poskytuje přesnější analýzu [57].

Pro pozorování struktury vypálených vzorků byl použit rastrovací elektronový mikroskop JSM-7600F od firmy JEOL viz *Obr. 13* a EVO LS 10 od firmy ZEISS viz *Obr. 14*. K měření bylo použito urychlovací napětí 15 kV. Vzorky byly zkoumány pomocí SE a EDS analyzátoru [58].

Pro měření byly použity vzorky z měření žárové dilatometrie. Vzorky byly zality do PMMA prskyřice (Aka-Clear-2) a po vytvrzení zbroušeny na automatické brusce Tegamin-25 pod isopropanolem. Vzorky byly omyty isopropanolem a důkladně vysušeny. Následně byly vzorky pozlaceny cca 10 nm vrstvou pomocí napařovacího zařízení Polaron.



Obr. 13: Rastrovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F [58]



Obr. 14: Rastrovací elektronový mikroskop EVO LS 10 [58]

4. Výsledky a diskuze

4.1. Analýza vstupních surovin

4.1.1. Mineralogické složení surovin

Na rentgenovém difraktometru byly změřeny vzorky prášku fluidního ložového popílku, fluidního filtrového popílku, ostřiva, lupku a TPU. Zastoupení jednotlivých minerálů je zobrazeno v *Tab. 10*. Ostřivo, lupek BX a TPU byly stanoveny Rietveldovou metodou. U fluidních popílků se jedná pouze o semikvantitativní odhad, odvozený z intenzity difrakcí, přičemž popílků obsahují kolem 50 % amorfnní složky. V *Tab. 11* je zobrazeno složení surovin měřené metodou XRF v P-D Refractories CZ a.s.

Tab. 10: Mineralogické složení vstupních surovin měřených

Kryst. fáze	Ostřivo	Lupek BX	TPU	Ložový popílek	Filtrový popílek
Quartz	31	14	2	36	34
Mullit	51	65	–	–	–
Cristobalit	10	20	–	–	–
Rutil	1	1	–	–	1
Andalusit	6	1	–	–	–
Anatas	1	–	1	4	–
Kaolinit	–	–	73	–	–
Illite	–	–	24	–	–
Vermiculit	–	–	–	–	–
Anhydrit	–	–	–	24	30
Vápnó	–	–	–	16	8
Hematit	–	–	–	1	8
Kalcit	–	–	–	2	5
Portlandit	–	–	–	4	–
Albit	–	–	–	4	5
Magnetit	–	–	–	2	1
Orthoclas	–	–	–	4	–
Muskovit	–	–	–	–	2

Tab. 11: Složení vstupních surovin analyzovaných v P-D Refractories CZ a.s.

	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
lupek BX	-0,26	56,28	37,63	1,87	2,27	0,44	0,17	0,75	0,24
směs TPU	-13,51	–	40,98	1,83	2,67	–	–	–	–
zlom D01 2017	–	–	42,17	1,56	1,73	–	–	–	–

Pozn.: LOI – ztráta žháním

4.1.2. Stanovení volného vápna

Sacharátovou metodou byl stanoven obsah volného vápna ve fluidním filtrovém popílku, fluidním ložovém popílku a pomletém fluidním ložovém popílku. Nejnížší obsah volného vápna byl stanoven ve filtrovém popílku, dále v ložovém popílku a nejvíc volného vápna obsahoval pomletý ložový popílek. Obsahový rozdíl volného vápna v pomletém a nepomletém

ložovém popílku je způsoben hrubostí nepomletého vzorku, což vedlo k pomalejšímu rozpouštění CaO. Stanovené hodnoty jsou zobrazeny v *Tab. 12*.

Tab. 12: Obsah volného vápna v elektrárenském popílku

	Filtrový popílek	Ložový popílek	Pomletý ložový popílek
Volné vápno (hm. %)	4,29	18,20	20,09

4.1.3. Analýza distribuce velikosti částic laserovou difrakcí

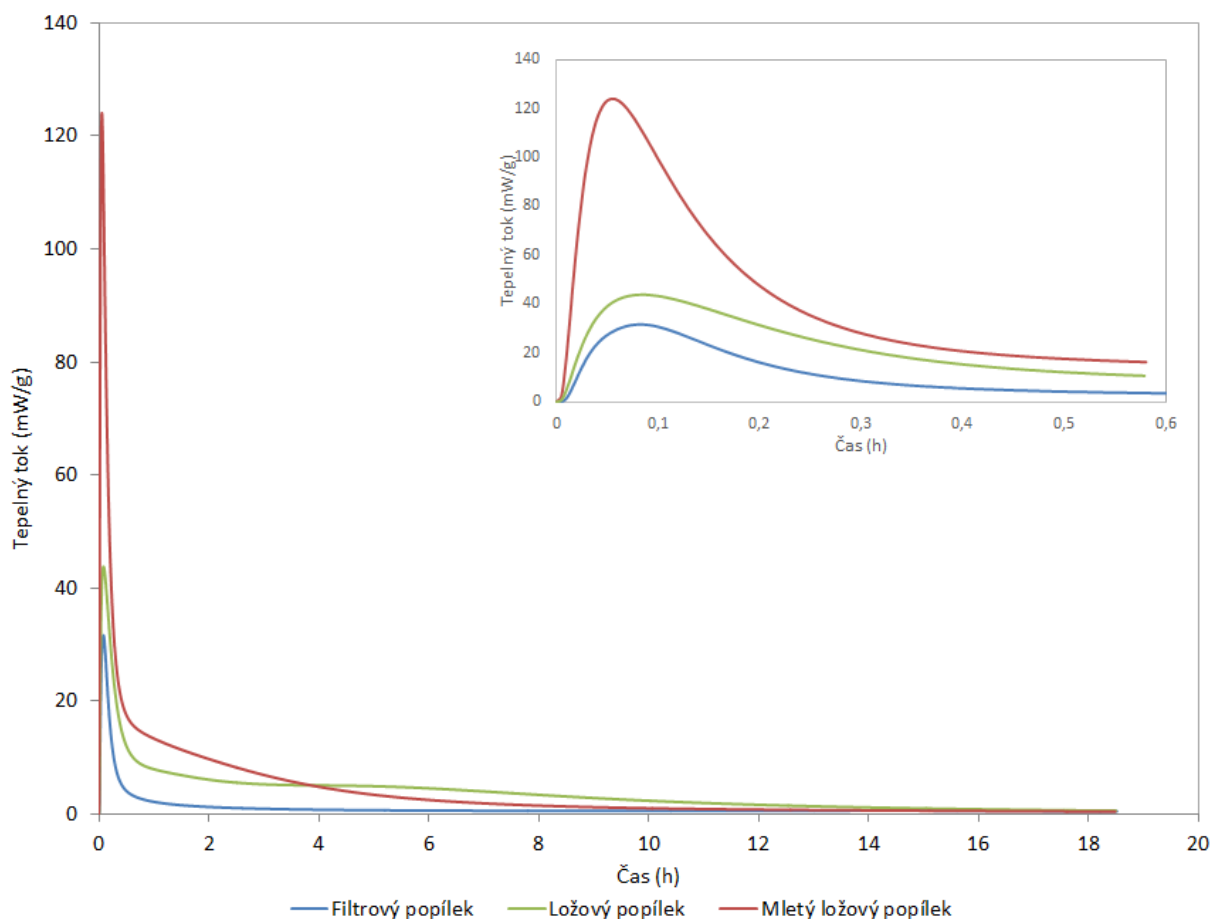
Pomocí laserové analýzy byla zjištěna distribuce velikosti částic u použitých surovin. Nejhrubší složky byly analyzovány v ložovém popílku, kdy pouze 10 % částic bylo menších než 84 μm . U jílové pojivové části (TPU) je zapotřebí co největšího povrchu a tím pádem malých rozměrů částic. 90 % částic TPU nepřekročilo velikost 170 μm . Filtrový popílek je ještě jemnější než částice TPU, přičemž 90 % částic nepřekročilo 104,2 μm a 99 % částic nepřekročilo 222,3 μm . Celkový přehled distribuce částic je zobrazen v *Tab. 13*.

Tab. 13: Distribuce velikosti částic vstupních surovin

	Fluidní popílek filtrový	Fluidní popílek ložový	TPU
	(μm)		
X ₁₀	0,76	84,56	0,87
X ₅₀	15,07	237,25	10,2
X ₉₀	104,2	438,81	169,52
X ₉₉	222,34	948,91	312,49

4.1.4. Isotermická kalorimetrie

Kalorimetrickým měřením bylo zjištěno chování fluidního popílku při smíchání s vodou viz *Obr. 15*. Fluidní popílek při smíchání s vodou vytváří hydratační produkty a hydratační teplo, které je měřeno kalorimetrem. Měření bylo provedeno pro fluidní filtrový popílek, fluidní ložový popílek a pomletý fluidní ložový popílek. Hlavní fází podílející se na vývoji hydratačního tepla je volné vápno (CaO). Maximálního vývoje hydratačního tepla je u všech 3 vzorků dosaženo kolem 10 min od smíchání s vodou. Nejnižšího hydratačního tepla bylo dosaženo u filtrového popílku, který obsahoval nejmenší množství volného vápna. Značný rozdíl hydratačního tepla mezi pomletým a nepomletým ložovým popílkem byl způsoben vyšším obsahem CaO a větším povrchem pomletých částic.



Obr. 15: Kalorimetrické měření fluidních popílků

4.1.5. Chemické složení surovin

Pomocí analytické metody ICP-OES bylo stanoveno prvkové složení fluidních popílků. Uhlík a síru není možné touto metodou stanovit a proto byl použit spalovací analyzátor v kombinaci s TG analýzou. Z prvkového zastoupení bylo vypočítáno zastoupení oxidů, které je uvedeno v Tab. 14 a 15.

Tab. 14: Složení fluidních popílků pomocí ICP-OES a TG

	Filtrový popílek (%)	Ložový popílek (%)
Fe ₂ O ₃	7,0	7,5
SiO ₂	32,2	24,5
Al ₂ O ₃	25,4	16,1
CaO	10,5	24,5
TiO ₂	5,7	3,4
MgO	0,4	0,4
K ₂ O	5,1	5,8
LOI	8,6	14,26
Suma	94,9	96,46

Tab. 15: Ztráta žháním zjištěná pomocí TG a spalovacího analyzátoru

	Filtrový popílek (%)	Ložový popílek (%)
H ₂ O	0,22	0,53
CO ₂	2,20	1,87
SO ₂	6,17	11,86

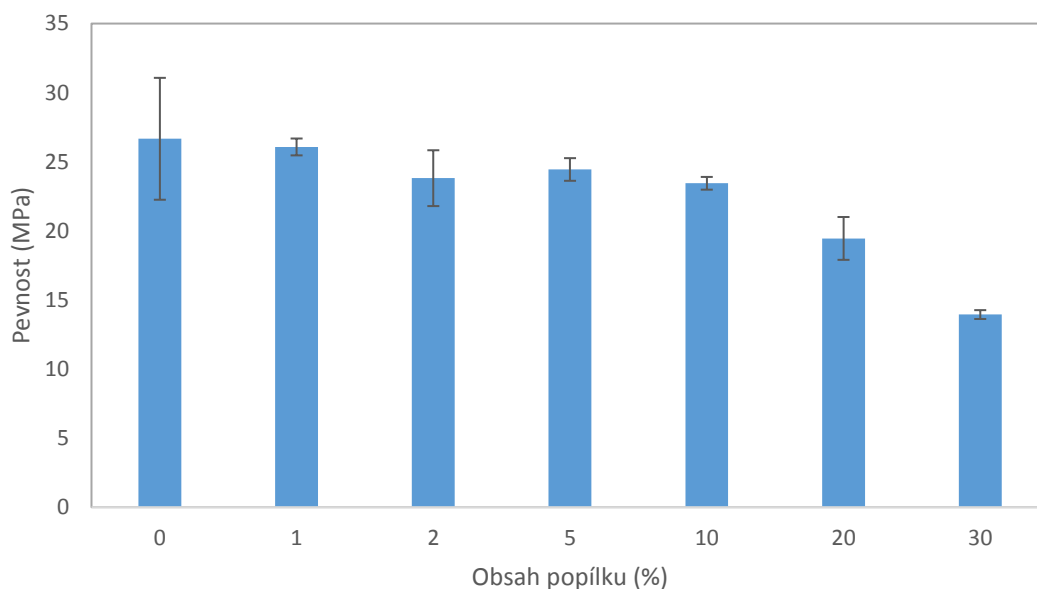
4.2. Vliv fluidního popílku na mechanické vlastnosti žárovzdorných materiálů

Tato kapitola zkoumá vliv filtrového a ložového popílku na vlastnosti připravených vzorků. Byl zkoumán vliv na pevnost v tlaku, objemovou hmotnost a smrštění.

4.2.1. Vliv filtrového popílku

4.2.1.1. Pevnost v tlaku

Vliv filtrového popílku na pevnost v tlaku je možné pozorovat na Obr. 16. Z uvedených dat je patrné, že přidavek fluidního popílku do 10 hm. % nemá zásadní vliv na výsledné mechanické vlastnosti. Při přidavku 20 hm. % popílku došlo k poklesu pevnosti přibližně o 25 % oproti vzorku bez popílku (referenční vzorek) a při přidavku 30 hm. % popílku došlo k poklesu pevnosti v tlaku téměř o polovinu vůči referenci. Pokles pevností u vyšších dávek filtrového popílku může být způsoben vznikem oxidu siřičitého (SO₂), který vzniká při rozkladu anhydritu (CaSO₄). Při unikání SO₂ ze vzorku může docházet ke vzniku mikrotrhlin, které mají zásadní vliv na výsledné pevnosti. Rovněž se zvyšujícím se obsahem fluidního popílku klesá obsah pojivové fáze (TPU), jejíž obsah má vliv na fixaci ostřiva ve vzorku. Vliv popílku na mikrostrukturu vzorku bude sledován pomocí rastrovací elektronové mikroskopie v kapitole 4.8.

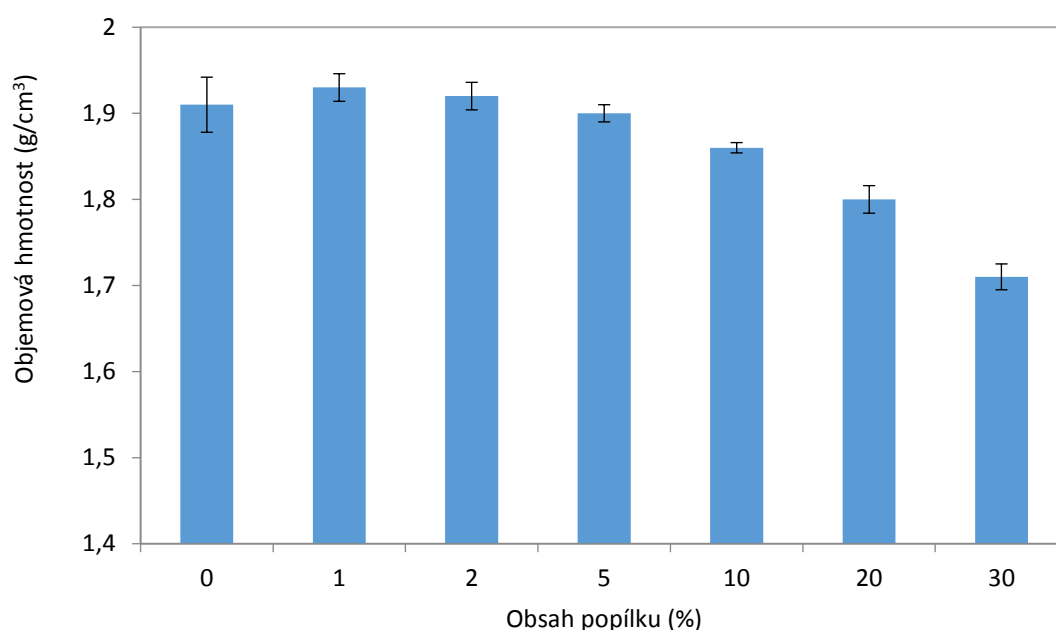


Obr. 16: Vliv obsahu filtrového popílku na pevnost v tlaku

4.2.1.2. Objemová hmotnost

Na Obr. 17 můžeme pozorovat dva různé trendy vlivu filtrového popílku na objemovou hmotnost vzorků. Zatímco u obsahu 1 a 2 hm. % popílku ve vzorku je dosaženo vyšší objemové hmotnosti než u referenčního vzorku, u vyšších obsahů popílku je dosaženo naopak nižší objemové hmotnosti.

Filtrový popílek má nižší objemovou hmotnost než ostatní použité suroviny, čímž snižuje výslednou objemovou hmotnost vzorku. Tento trend se projevuje u vzorků s vyšším přídatkem filtrového popílku (10, 20 a 30 hm. % popílku). Na druhou stranu se jedná o velmi jemné částice, které jsou schopny dobře vyplnit prostor mezi hrubými podíly ve vzorku. To má za následek zvýšení objemové hmotnosti u nižších obsahů popílku (1 a 2 hm. % popílku). U vzorku s 5 hm. % dochází k vyrovnání působících vlivů a objemová hmotnost odpovídá referenčnímu vzorku.



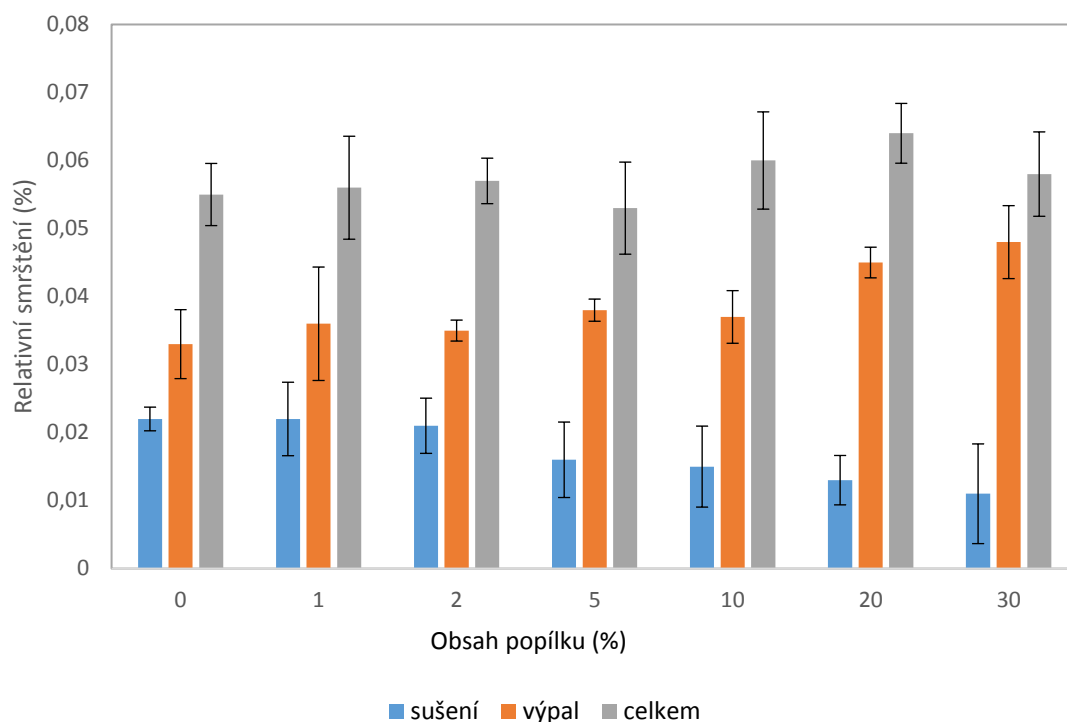
Obr. 17: Závislost objemové hmotnosti na obsahu filtrového popílku

4.2.1.3. Smrštění

U připravených vzorků bylo pozorováno smrštění, ke kterému dochází během sušení a výpalu. Z hodnot na Obr. 18 je zřejmé, že přídatek filtrového popílku má pozitivní vliv na smrštění během sušení. Zmenšující se smrštění během sušení s rostoucím obsahem popílku je způsobeno vázáním vody použité k vlhčení směsi. Největšího smrštění je dosaženo u referenčního vzorku, kde je voda vázána volně nebo pouze slabými interakcemi. S přídatkem popílku roste obsah volného vápna (CaO) a anhydritu (CaSO_4), které s vodou reagují a jejich produkty jsou stabilní nad teplotu sušení.

Smrštění při výpalu má zcela opačný trend než tomu bylo u sušení a největšího smrštění je dosaženo u vzorku s 30 hm. % popílku.

Výsledné smrštění u všech vzorků je podobné, protože je dáno součtem smrštění při sušení a výpalu. U žádného ze vzorků nebyly pozorovány trhliny způsobené objemovou změnou při hydrataci CaO .

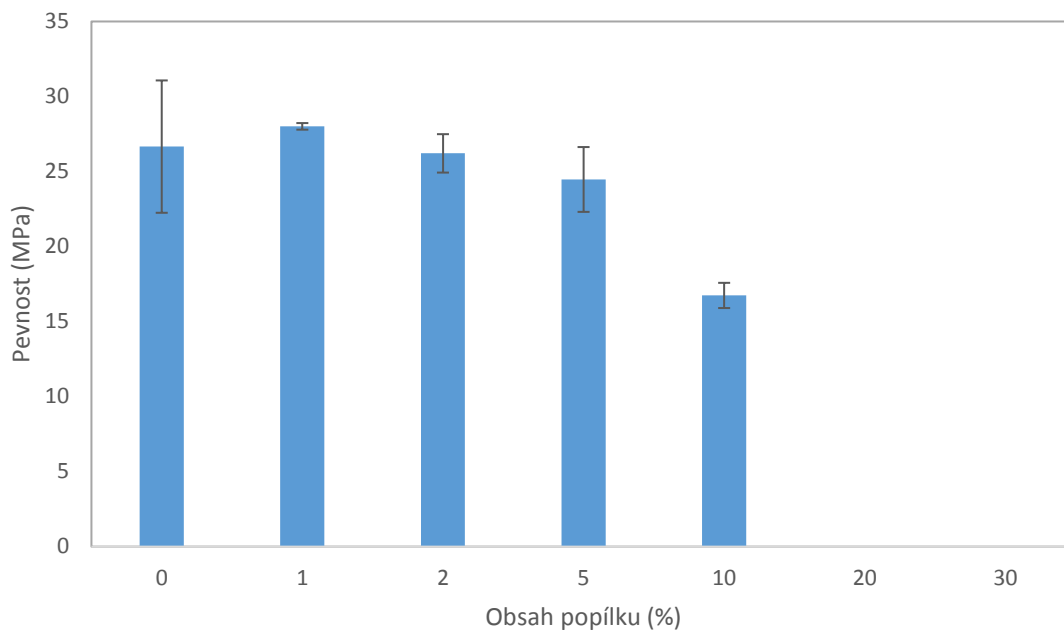


Obr. 18: Vliv obsahu filtrového popílku na smršťení během sušení a výpalu

4.2.2. Vliv ložového popílku

4.2.2.1. Pevnost v tlaku

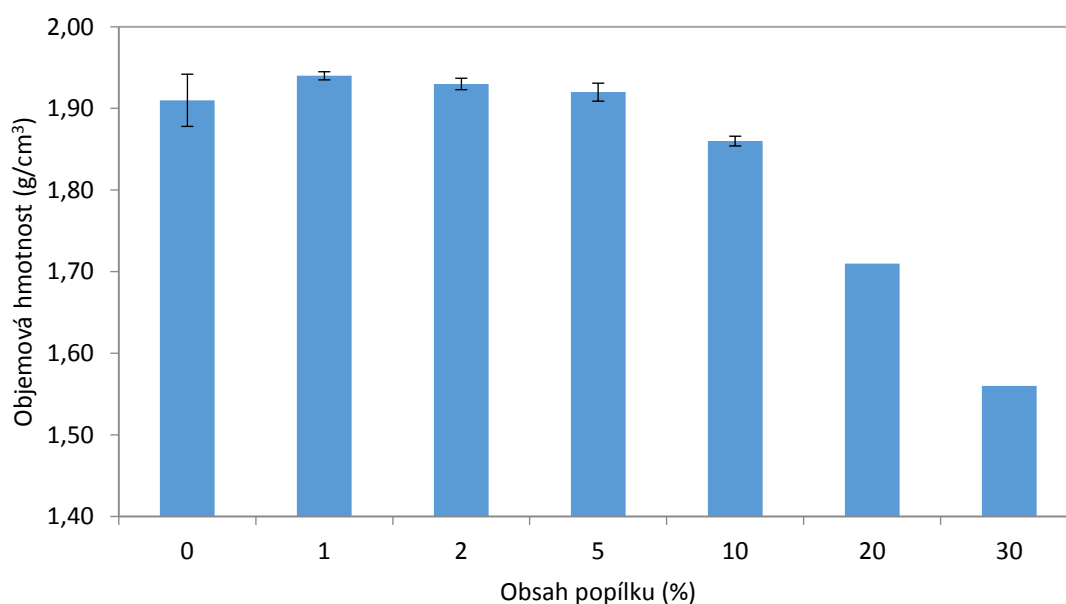
Použití ložového popílku má při nízkém hmotnostním obsahu podobný vliv na pevnosti, jako při použití filtrového popílku viz Obr. 19. Vzorky s filtrovým a ložovým popínkem se lišily přítomností trhlin u vzorků s ložovým popínkem viz Obr. 23. Trhliny byly způsobeny reakcí CaO a CaSO_4 s vodou za vzniku Ca(OH)_2 a ettringitu, kdy dochází k objemové změně. Velikost a množství trhlin se zvyšovaly s rostoucím obsahem ložového popílku ve vzorcích, protože zároveň rostl obsah CaO . U vzorků s 20 a 30 hm. % ložového popílku došlo ke vzniku takového množství trhlin, že nebylo možné stanovit pevnosti v tlaku u daných vzorků. Vznik trhlin u jednotlivých vzorků je zobrazen v Tab. 16.



Obr. 19: Vliv obsahu ložového popílku na pevnost v tlaku

4.2.2.2. Objemová hmotnost

U vzorků obsahující ložový popílek viz Obr. 20 je možné pozorovat podobný trend jako u vzorků s popínkem filtrovým. Zde však tento trend není způsoben lepším vyplněním prostoru mezi částicemi ostřiva a odlehčením vzorku, ale vyšším objemem připravených vzorků. Ložový popílek obsahoval oproti filtrovému popínku velké množství CaO, které při reakci s vodou přešlo na Ca(OH)_2 a došlo ke změně celkového objemu tělesa. To mělo u vzorků s vyšším obsahem ložového popílku za následek místo smrštění expanzi vzorků viz kapitola 4.2.2.3.



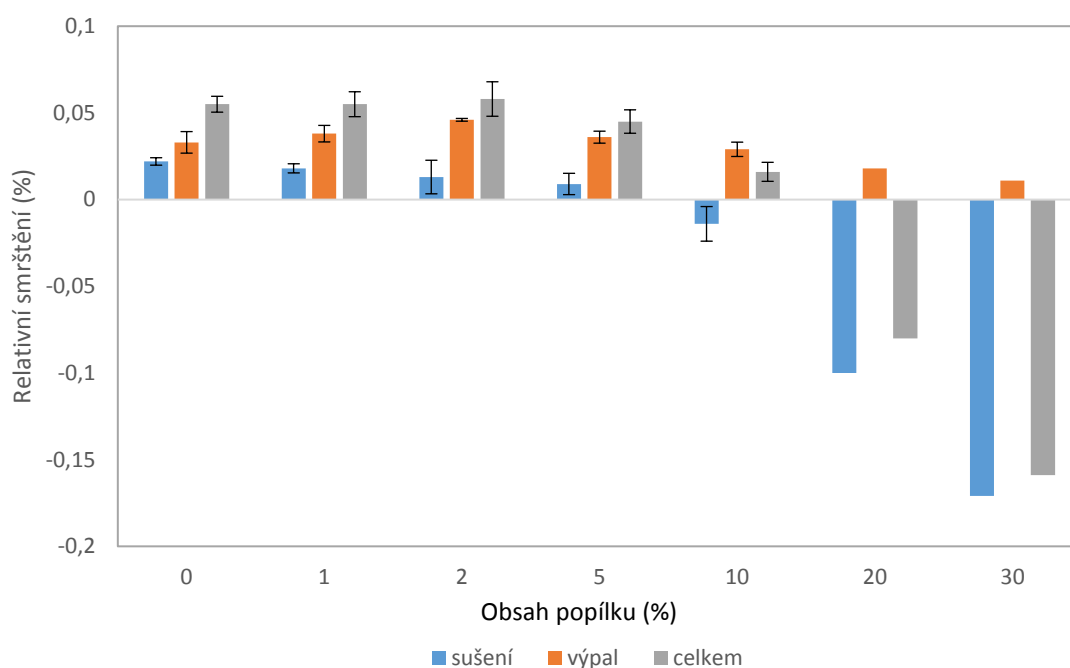
Obr. 20: Závislost objemové hmotnosti na obsahu ložového popílku (pozn.: U vzorku s 20 a 30 hm. % není uvedena odchylka z důvodu deformace vzorků)

4.2.2.3. Smrštění

Stejně jako u vzorků s filtrovým popílkiem je i u vzorků s ložovým popílkiem možné pozorovat klesající smrštění během sušení, které u vyšších obsahů ložového popílku přechází naopak v expanzi, způsobenou hydratací CaO viz *Obr. 21*.

Během výpalu vzorků by mělo dojít k intenzivnějšímu smrštění stejně jako u vzorků s filtrovým popílkem. Tento trend je možné pozorovat u vzorků s přidavkem 1, 2 a 5 hm. % popílku. U vzorků s vyšším obsahem popílku došlo během sušení k tak intenzivnímu popraskání, že během výpalu nebylo možné dosáhnout potřebného stupně slinutí a vzorky se při manipulaci rozpadaly.

Přehled vzniku trhlin během zpracování vzorků obsahující ložový popílek je zaznamenán v *Tab. 16* a vizuální porovnání vzorků je možné vidět na *Obr. 22* a *23*.



Obr. 21: Vliv ložového popílku na objemové změny vzorků

Tab. 16: Přehled vzniku trhlin u vzorků s ložovým popílkiem

Vzorek	Trhliny na vzorku		
	Před sušením	Po sušením	Po výpalu
1 % L. P.	Ne	Ne	Ne
2 % L. P.	Ne	Ne	Ano
5 % L. P.	Ne	Ne	Ano
10 % L. P.	Ne	Ano	Ano
20 % L. P.	Ano	Ano	Ano
30 % L. P.	Ano	Ano	Ano



Obr. 22: Vzorky s ložovým popílkem po vysušení (nahore zleva: vzorky s 1, 2 a 5 hm. %, dole zleva : vzorky s 10, 20 a 30 hm. %)



Obr. 23: Vzorky s ložovým popílkem po vypálení (nahore zleva: vzorky s 1, 2 a 5 hm. %, dole zleva : vzorky s 10, 20 a 30 hm. %)

Při vzniku prasklin hraje důležitou roli nejen obsah CaO ve vzorku, ale také jeho granulometrie. Například u vzorku obsahující 2 hm. % ložového popílku se po výpalu objevily praskliny, zatímco u vzorku obsahující 30 hm. % filtrového popílku nikoli viz *Obr. 24*. Přestože vzorek s filtrovým popílkem obsahoval 3,5krát více CaO než vzorek s ložovým popílkem. Ten však obsahoval větší částice CaO, které při hydrataci způsobovaly lokální napětí ve vzorku a následný vznik trhlin. Rozdíl velikosti částic CaO v ložovém a filtrovém popílku je možné pozorovat na *Obr. 51* a *52* v kapitole 4.8.

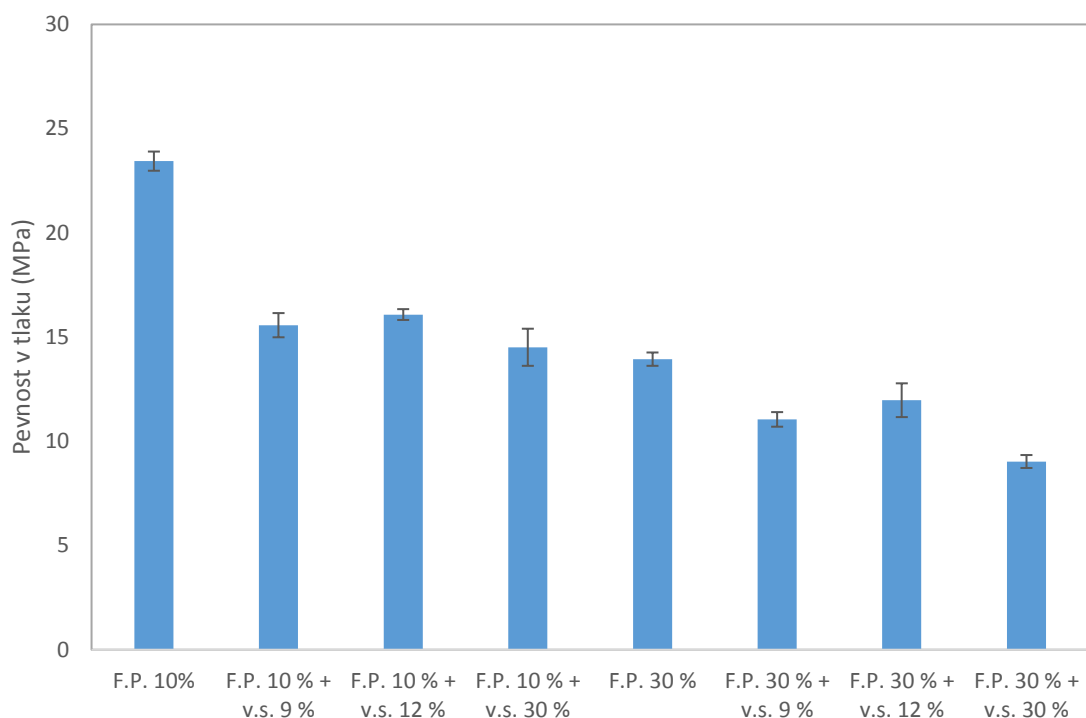


Obr. 24: Porovnání vzniku trhlin u vypálených vzorků (zleva: vzorek s 30 hm. % filtrového popílku, vzorek s 2 hm. % ložového popílku)

4.2.3. Vliv filtrového popílku s přídavkem vodního skla

4.2.3.1. Pevnost v tlaku

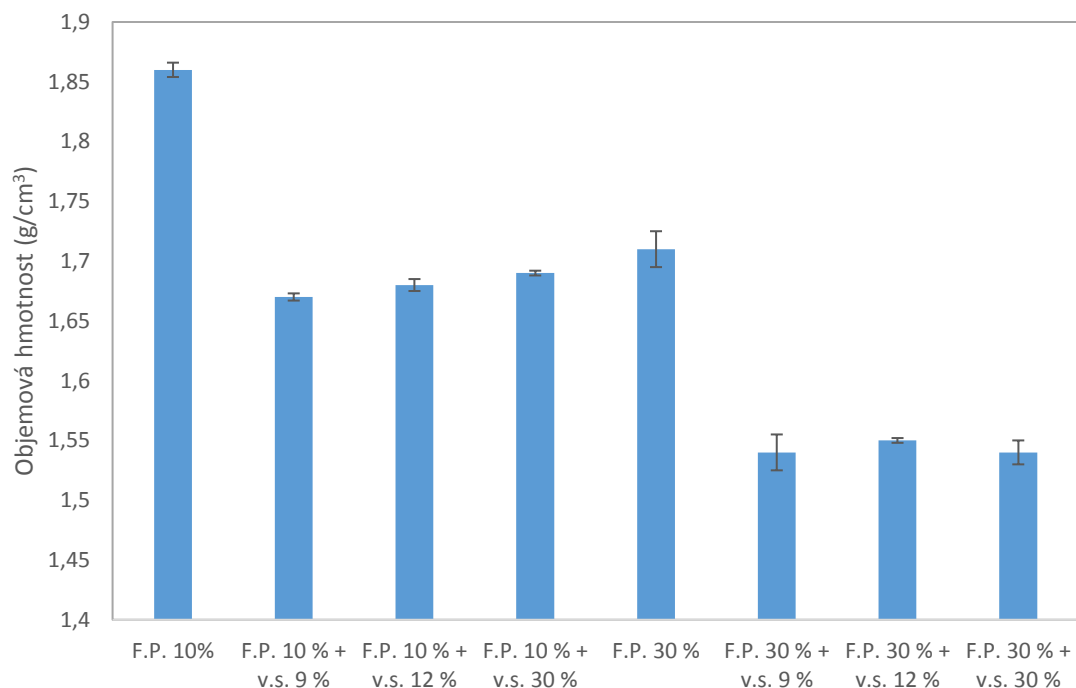
Z *Obr. 25* je patrné, že přídavek vodního skla značně snižuje pevnosti v tlaku u vzorku s 10 hm. % popílku. Avšak množství přídavku vodního skla již nemá výrazný vliv na mechanické vlastnosti. U vzorku s 30 hm. % popílku došlo také k poklesu pevností po přidání vodního skla, nejedná se však o tak razantní pokles jako u předešlého vzorku. Rovněž i u tohoto vzorku nemají další přídavky vodního skla vliv na výsledné vlastnosti.



Obr. 25: Vliv vodního skla pevnost v tlaku u vzorku s 10 a 30 hm. % filtrového popílku

4.2.3.2. Objemová hmotnost

Z Obr. 26 je patrné, že přidavek vodního skla má za následek snížení objemové hmotnosti vzorku. Avšak množství vodního skla přidaného do vzorku již objemovou hmotnost zásadně neovlivňuje. Snížená objemová hmotnost je pravděpodobně způsobena vznikem NCSH-gelu, který během výpalu dehydratuje.



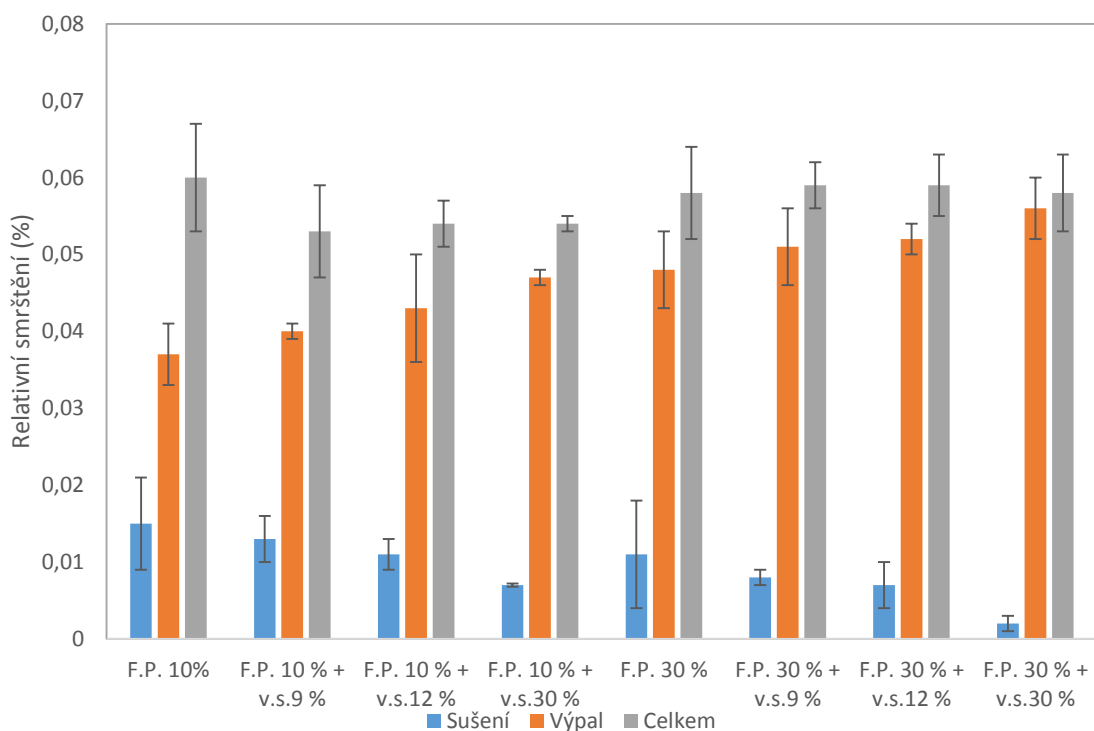
Obr. 26: Vliv přidavku vodního skla na objemovou hmotnost vzorků

4.2.3.3. Smrštění

S rostoucím přídatkem popílku do keramické směsi klesalo smrštění vzorku během jeho sušení. Tento trend je patrný i při zvyšujícím se množství vodního skla v keramických směsích viz *Obr. 27*. Smrštění během sušení je u vzorku s 30 hm. % popílku a 30 % vodního skla minimální. Klesající smrštění je stejně jako u vzorků s popínkem zapříčiněno reakcí vody s CaO a CaSO₄, přičemž výsledné produkty teplotě sušení stabilní. Navíc je zde pravděpodobně díky přítomnosti vodního skla iniciován vznik CSH-gelu, který se rovněž podílí na navázání vody a její stabilizaci při sušení.

Při výpalu dochází k rozkladu sloučenin, které zajišťovaly nízké smrštění během sušení, a proto smrštění při výpalu s přídatkem popílku a vodního skla má naopak rostoucí tendenci, kde však hraje významnou roli i smrštění slinováním.

Výsledné smrštění se u všech měřených vzorků výrazně nelišilo, z čehož můžeme usoudit, že přídatek filtrového popílku a sodného vodního skla nemá vliv na celkové smrštění výrobku. Během sušení a výpalu nebyly pozorovány vznikající trhliny na povrchu vzorků.



Obr. 27: Vliv přídatku vodního skla na smrštění během výrobního procesu

4.2.3.4. Výkvětovost

Na povrchu keramických střepek se mohou po čase objevovat výkvěty rozpustných solí. Tento jev je způsoben usazováním rozpustných solí po odpaření vlhkosti. Převážně se jedná o soli obsahující kationty Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Fe²⁺ a anionty SO₄²⁻, HCO₃⁻, OH⁻. Pro tvorbu výkvětů je důležité pórovité prostředí, kde dochází k rozpouštění solí, následnému transportu k povrchu výrobku a krystalizaci [59].

Tvorba výkvětů byla pozorována u vzorků s přídatkem vodního skla, z čehož můžeme usoudit, že na povrchu vznikají sodné soli viz *Obr. 28* a *29*.



Obr. 28: Tvorba výkvětů u vzorků s 30 hm. % popílku a 12 % vodního skla po sušení



Obr. 29: Pozůstatky po výkvětech u vzorků s 30 hm. % popílku a 12 % vodního skla po výpalu

4.3. Mineralogické složení vypálených vzorků

4.3.1. Vliv fluidního popílku a vodního skla na mineralogické složení

U vypáleného vzorku z čisté keramické směsi nebyly při porovnání s výchozími surovinami pozorovány zásadní změny ve fázovém složení. Přídavek filtrového popílku má za následek změnu poměru hlavních krystalických fází. Dále zde byly detekovány krystalické fáze anhydrit, hematit a anortit. Přídavek vodního skla měl za následek výměnu Ca^{2+} iontů u anortitu za Na^+ ionty za vzniku andezitu. Přehled mineralogického složení vzorků je zobrazeno v Tab. 17.

Během XRD analýz nebyla ve vzorcích detekována přítomnost volného vápna, které by mělo vznikat při výpalu rozkladem vápence CaCO_3 a Ca(OH)_2 . Pro zjištění chování CaO při přípravě vzorků byly analyzovány vzorky jílu a popílku v poměru 1:1,3 (tento poměr odpovídá poměru ve vzorku s 30 hm. % F.P.) před sušením, po sušení a po výpalu. Ve vzorku před sušením byla zjištěna přítomnost ettringitu. Jelikož je ve vzorku nadbytek anhydritu, zreagovalo CaO právě na ettringit. Během sušení dochází k rozkladu ettringitu za vzniku vody, anhydritu a amorfního $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, které během výpalu reaguje s okolními hlinitokřemičitany za vzniku anortitu.

S přidavkem vodního skla nedochází ke vzniku ettringitu, protože CaO přednostně přechází do struktury CSH-gelu. Sušení u vzorku s vodním sklem nemá vliv na mineralogické složení. Během výpalu dochází k reakci CSH-gelu s okolními hlinitokřemičitany za vzniku andesinu. Jedná se o minerál podobný anortitu, avšak část vápenatých iontů je nahrazen sodnými ionty. Přehled mineralogického složení vzorků je zobrazeno v *Tab. 18*.

Tab. 17: Mineralogické složení vypálených vzorků

Kryst. fáze	Čistý vzorek	F.P. 10%	F.P. 30%	F.P. 10% + 12% Na ₂ O	F.P. 30% + 12% Na ₂ O
	(%)				
Quartz	23	19	14	15	12
Mullit	58	51	39	61	43
Cristobalit	12	9	6	8	6
Rutil	1	1	1	1	2
Andalusit	4	3	1	3	–
Anatas	1	1	1	1	1
Anorthit	–	8	19	7	25
Anhydrit	–	2	6	3	4
Orthoclas	–	5	–	2	4
Hematit	–	1	2	1	3

Tab. 18: Mineralogické složení připravených vzorků

Kryst. fáze	Jíl a popílek (poměr 1:1,3)					
	Bez vodního skla			S vodním sklem		
	Před sušením	Po sušení	Po výpalu	Před sušením	Po sušení	Po výpalu
	(%)					
Quartz	26	25	10	29	28	6
Anhydrit	17	23	5	14	13	7
Ettringit	10	–	–	–	–	–
Anatas	5	5	1	6	5	1
Kaolinit	18	18	–	19	18	–
Illit	12	19	–	19	23	–
Kalcit	6	4	–	9	3	–
Hematit	5	5	7	5	5	5
Anortit	–	–	44	–	–	–
Andesin	–	–	–	–	–	48
Haüyn	–	–	–	–	–	6
Mullit	–	–	28	–	–	22

4.3.2. Mineralogické složení vzorků na bázi jílu, filtrového popílku a vodního skla

Rozklad anhydritu během výpalu a uvolnění SO₂ může mít negativní vliv jak na vlastnosti výsledného materiálu, tak na životní prostředí. Aby nedocházelo k úniku SO₂ bylo do keramické směsi s filtrovým popínkem přidáno sodné vodní sklo. Sodné ionty obsažené ve

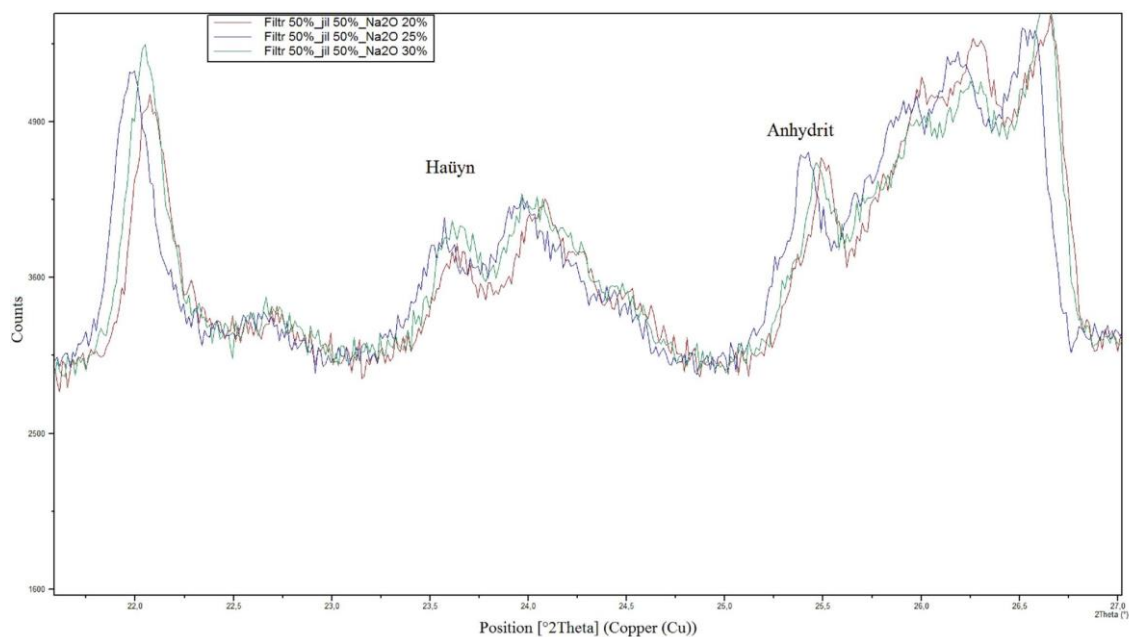
vodním skle reagují při vyšší teplotě a vážou do své struktury oxidy síry za vzniku minerálu ze skupiny tektosilikátů haüynu ($\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$). Při XRD analýze vzorku s 30 hm. % filtrového popílku a 12 hm. % vodního skla nebyla krystalická fáze haüynu prokazatelně detekována.

Aby nedocházelo ke krytí difrakcí haüynu s ostatními krystalickými fázemi, byly připraveny vzorky bez ostřiva a lupku, s větším množstvím popílku a vodního skla. Při analýze byla zjištěna přítomnost haüynu ve vzorku. Dále bylo zjištěno množství anhydritu, jehož přítomnost značí, že byl ve vzorku pravděpodobně nedostatek vodního skla.

Pro zjištění vhodného přídavku sodného vodního skla byly připraveny vzorky jílu a popílku 50/50 hm. % s přídavkem 20, 25 a 30 hm. % vodního skla. Rentgenovou difrakcí byl pozorován poměr intenzity haüynu a anhydritu viz *Obr. 30*. Je patrné, že poměr těchto dvou minerálů se s přídavkem vodního skla nemění. Pravděpodobně byla nastavena krátká izotermní výdrž a veškerý anhydrit nestihl zreagovat za vzniku haüynu nebo bylo dosaženo chemické rovnováhy mezi anhydritem a haüynem. Mineralogické složení vzorků je zobrazeno v *Tab. 19*.

Tab. 19: Mineralogické složení vzorků (jíl:popílek 1:1) s různými koncentracemi vodního skla po výpalu

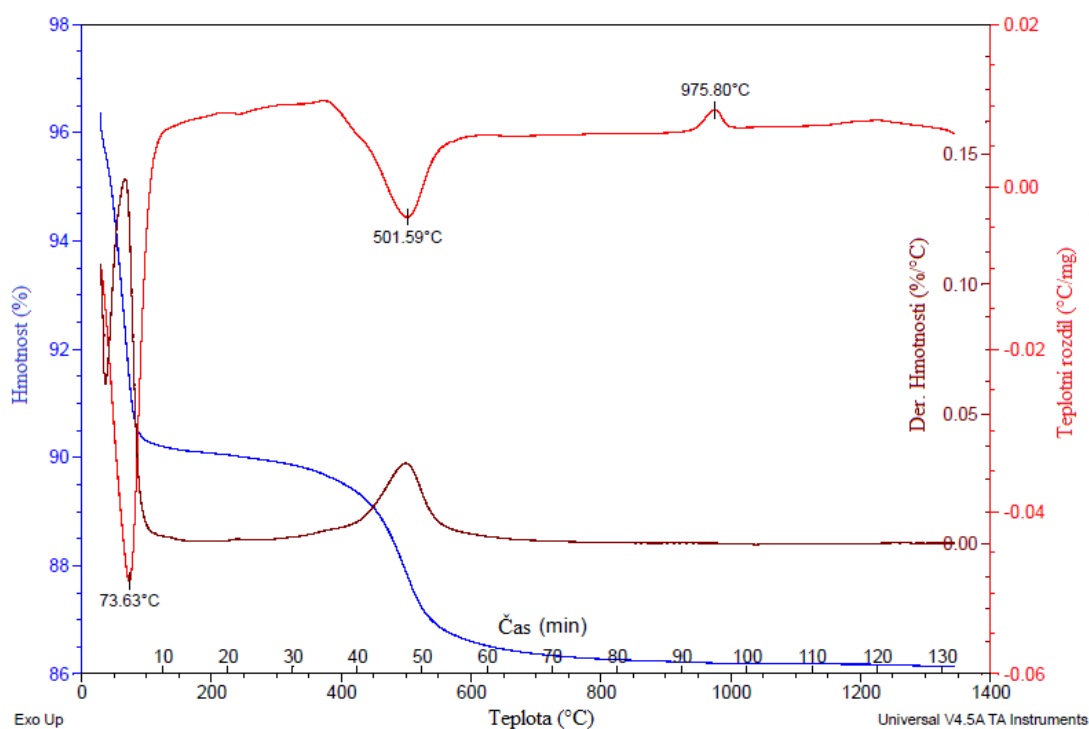
Kryst. Fáze	Vodní sklo		
	20%	25%	30%
	(%)		
Quartz	5	5	5
Mullit	15	17	12
Albit	27	14	15
Rutil	3	3	3
Anorthit	31	44	54
Hematit	4	3	3
Anhydrit	5	6	4
Cristobalit	3	3	2
Haüyn	2	3	2
Pseudobrookit	3	3	2



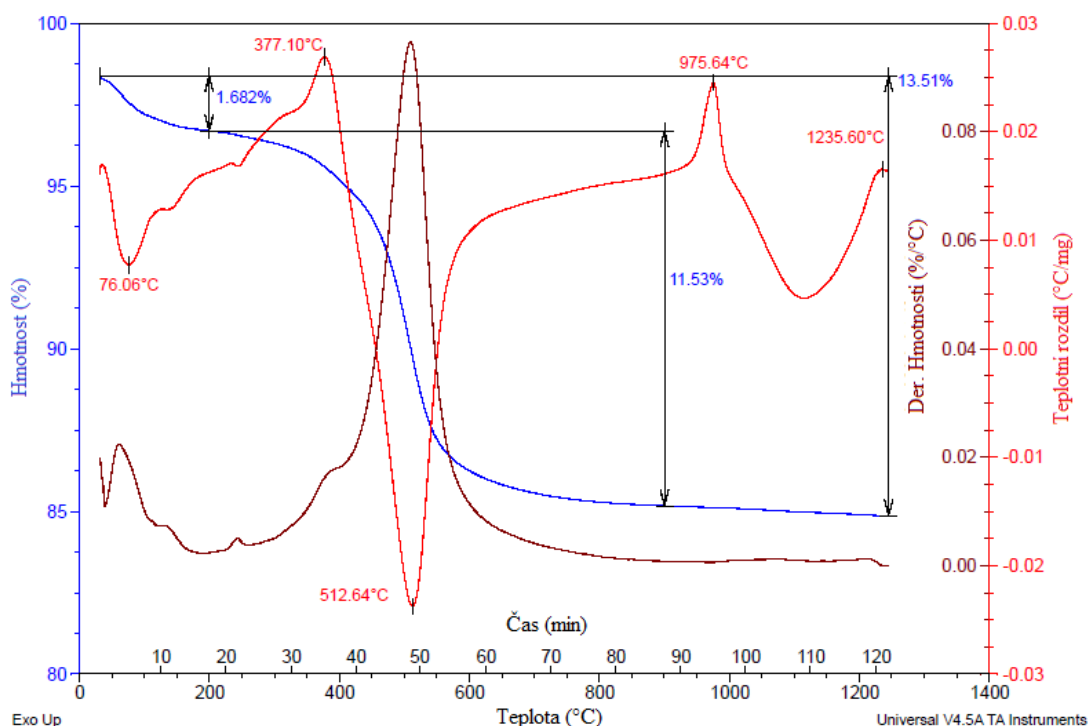
Obr. 30: Detail XRD analýzy jílu a popílku 50/50 s přidavkem 20, 25 a 30 hm. % vodního skla

4.4. TG–DTA

Chování keramické směsi během výpalu bylo pozorováno pomocí zařízení TG–DTA. Na Obr. 31 je možné pozorovat chování keramické směsi bez přidavku popílku. Směs byla do přístroje přidána bez předchozího sušení. První hmotnostní úbytek patří právě volné vodě, která se začíná odpařovat a její maximální rychlost úbytku je při 74 °C. Další hmotnostní schodek je způsoben dehydroxylací jílových minerálů, jenž má maximum při 502 °C. Při teplotě 975 °C dochází k exotermní reakci, jedná se o krystalizaci defektního spinelu. Na Obr. 32 je zobrazeno chování vazného žárovzdorného jílu, kde je patrné vyhořívání organických nečistot při teplotě 377 °C.

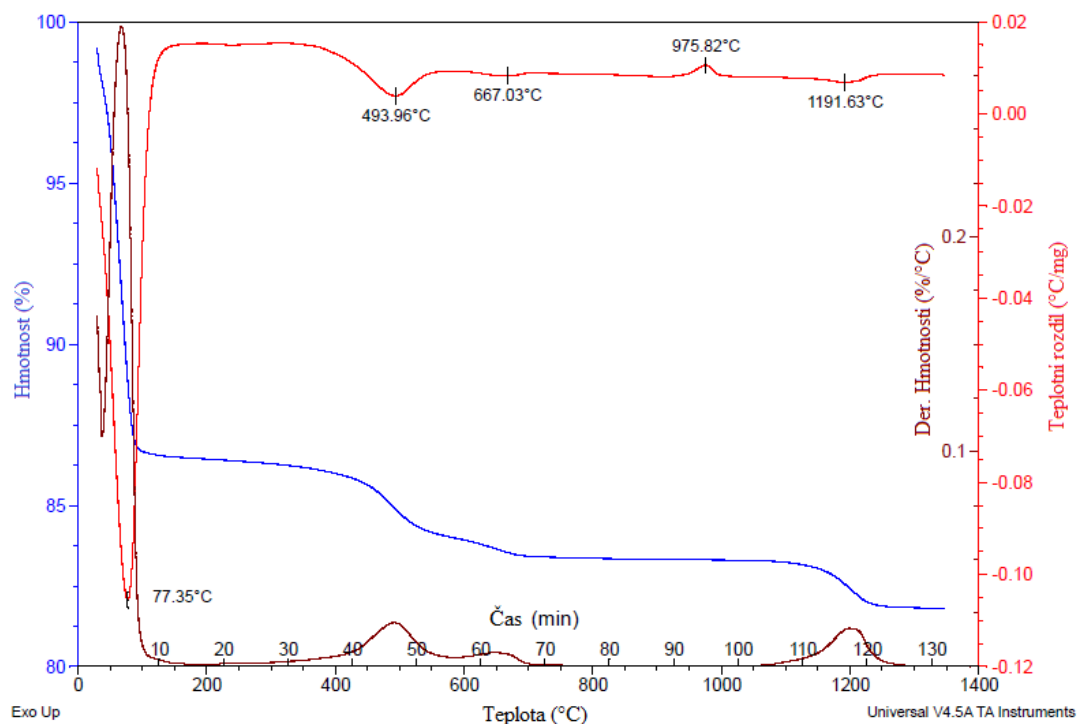


Obr. 31: Termogravimetrický průběh čisté keramické směsi



Obr. 32: Termogravimetrický průběh TPU

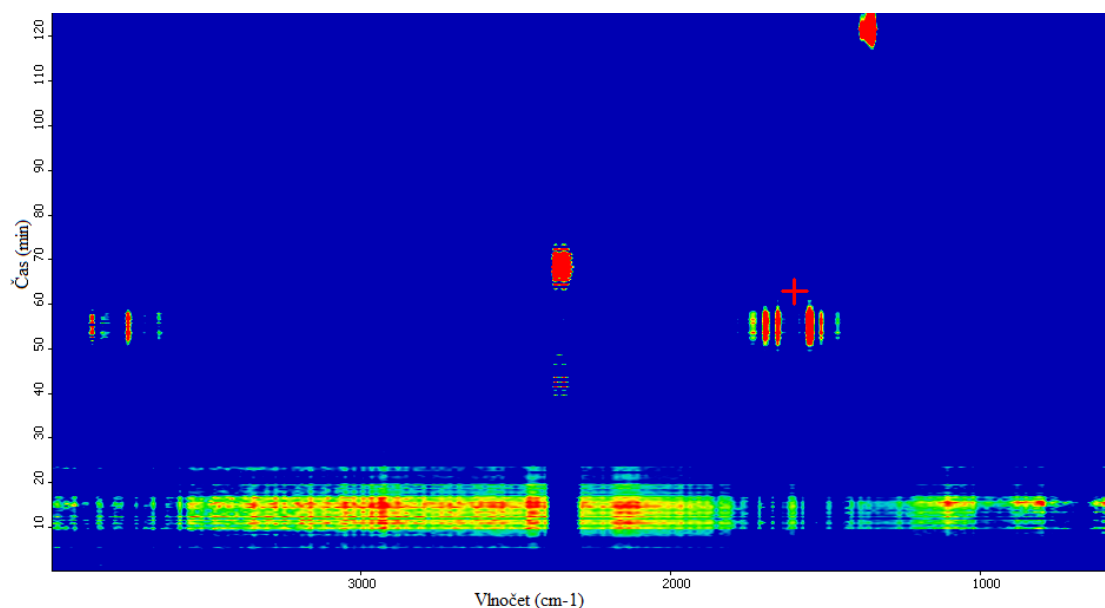
Průběh termogravimetrické analýzy u vzorku keramické směsi s fluidním filtrovým popílkem je zobrazen na Obr. 33. Oproti průběhu u čisté keramické směsi je zde patrný rozklad uhličitanu vápenatého při 667 °C. Vápenec je v keramické směsi přítomen z fluidního popílku. Jedná se o nezreagovaný vápenec použitý při odsířovacím procesu. Dále od 1 100 °C začíná docházet k hmotnostnímu úbytku, který je spojen s rozkladem anhydritu, který má maximální rychlost úbytku při 1 192 °C.



Obr. 33: Termogravimetrický průběh keramické směsi s 30 hm. % filtrového popílku

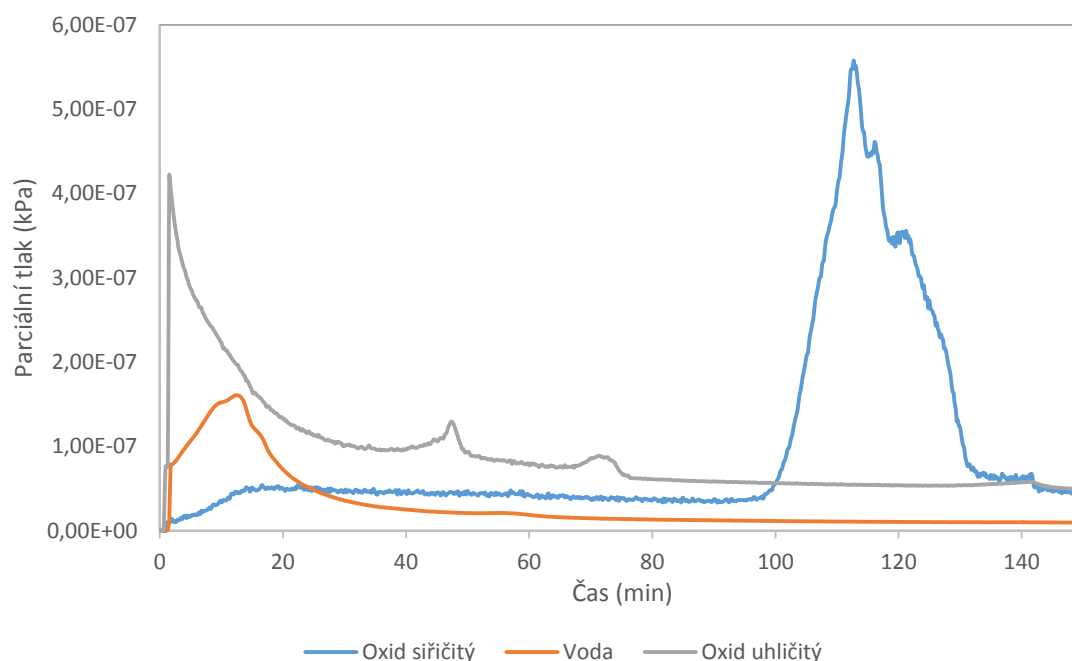
4.5. TG-DTA-EGA

Pro analýzu plynů uvolňujících se během teplotního režimu byla použita efluenční plynová analýza s infračerveným detektorem (FT-IR). Na *Obr. 34* je možné pozorovat analýzu plynu uvolněného při výpalu keramické směsi obsahující 30 hm. % filtrového popílku. Na y-ose odpovídá 10 min 100 °C, avšak signál neodpovídá konkrétní teplotě, protože je zde určitá prodleva než se uvolněný plyn dostane z TG cely k IR detektoru. V prvních 20-ti minutách je možné pozorovat vodu unikající ze vzorku. Slabý signál CO₂ je detekován kolem 40 min, kdy dochází k vyhořívání organických nečistot. Další signál se objevuje v intervalu 50 – 60 min, jedná se o vodu uvolněnou během dehydroxylace. V intervalu 60 – 70 min je detekován oxid uhličitý CO₂, uvolňující se během rozkladu vápence. Od 110 min dochází k detekci SO₂, který se uvolňuje během rozkladu anhydritu.



Obr. 34: Grafický záznam plynové analýzy vzorku s 30 hm. % popílku pomocí FT-IR

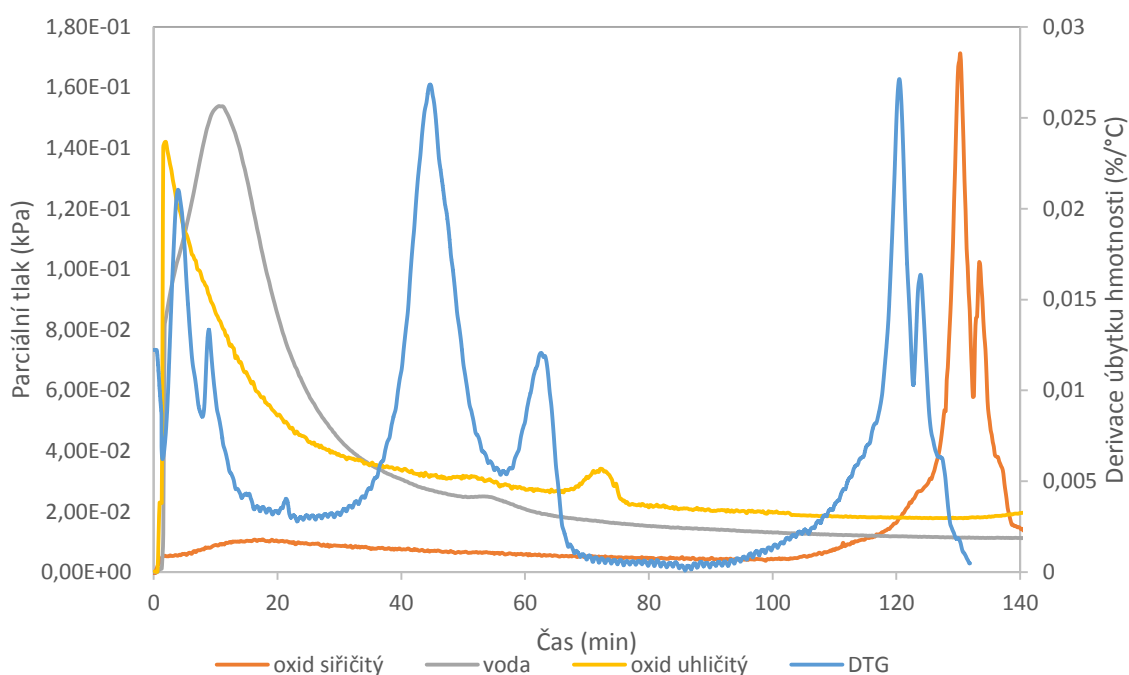
Pro přesnější detekci byl použit hmotnostní spektrometr, který má oproti IR lepší limity detekce. Záznam z hmotnostního spektrometru je zobrazen na *Obr. 35*. Vysoký obsah CO₂ na začátku měření je způsoben zaplněním komory atmosférickým vzduchem. Uvolňování CO₂ nastává v intervalu 40 – 50 min a 65 – 75 min. V prvním případě se jedná o vyhoření organických nečistot (nedopal) a v druhém případě se jedná o rozklad vápence. Největší uvolnění vody je detekováno kolem 10 min, kdy se ze vzorku odpařuje volná voda. Další uvolnění vody nastává v intervalu 50 – 60 min, kdy dochází k dehydroxylaci jílových minerálů. K rozkladu anhydritu a uvolnění SO₂ dochází od 100 min.



Obr. 35: Záznam hmotnostní spektroskopie vzorku s 30 hm. % popílku
(ponz.: Parciální tlak vznikajících oxidů neodpovídá stupnici)

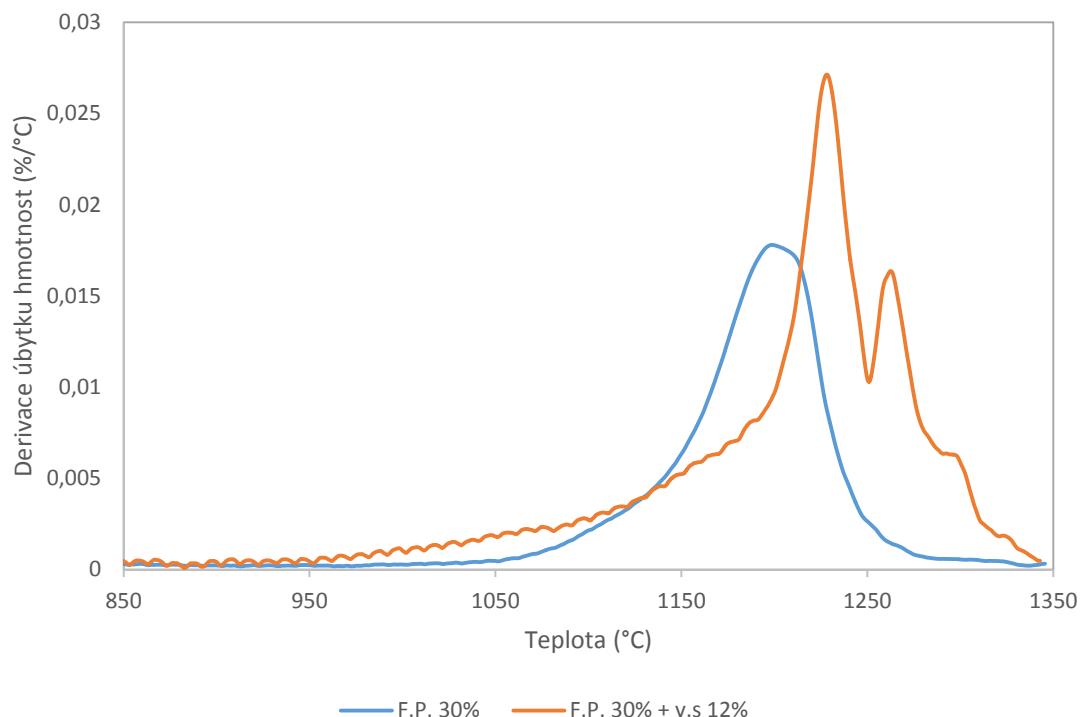
4.5.1. Vliv přídatku vodního skla na uvolňování SO₂

Na Obr. 36 je možné pozorovat průběh DTG (derivace úbytku hmoty) křivky měřenou pomocí TG analýzy a křivky parciálního tlaku plynů unikajících ze vzorku během hmotnostního úbytku měřené pomocí MS. Na rozdíl od analýzy keramické směsi s popílkem bez vodního skla jsou zde patrné dva píky rozkladu, při kterých dochází k uvolnění SO₂. První detekce SO₂ pochází z rozkladu anhydritu, zatímco druhá detekce je pravděpodobně z rozkládajícího se haýynu.



Obr. 36: Záznam hmotnostní spektroskopie s DTG křivkou vzorku s 30 hm. % F.P. a 12 % v.s.
(ponz.: Parciální tlak vznikajících oxidů neodpovídá stupnici)

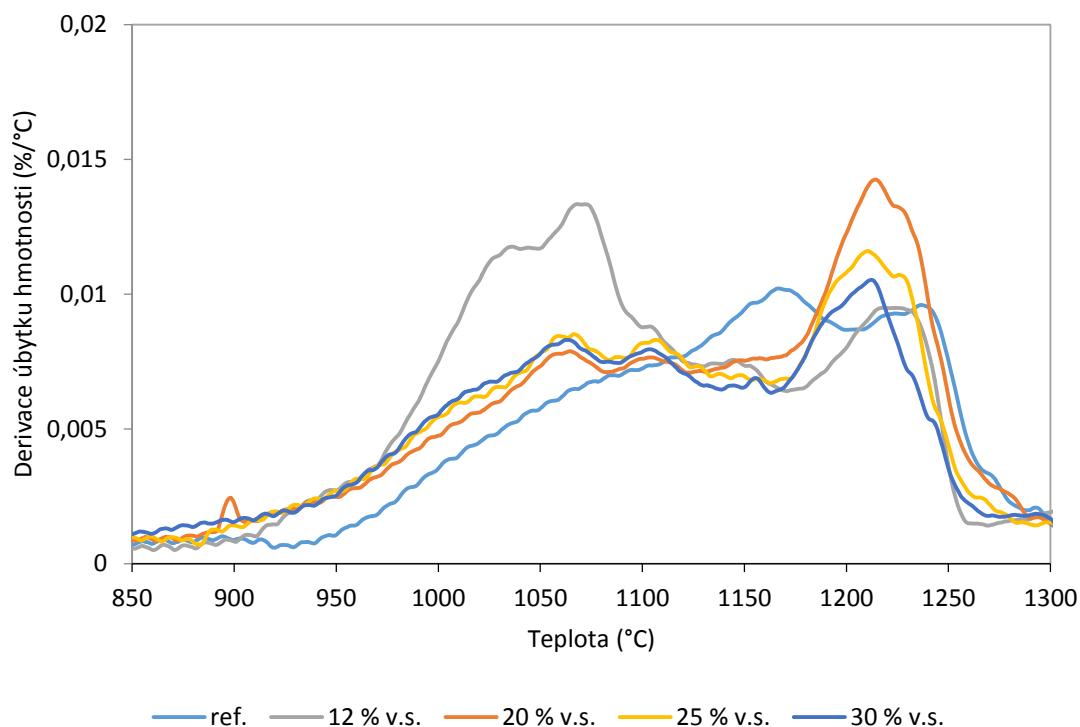
Přídavek vodního skla má za následek vznik teplotně stabilnějšího hašivnu. Zároveň však snižuje teplotu rozkladu anhydritu ve vzorku a SO_2 se začíná uvolňovat již při teplotě 950 °C, zatímco u keramické směsi s popílkem bez vodního skla dochází k rozkladu při 1 050 °C viz Obr. 37.



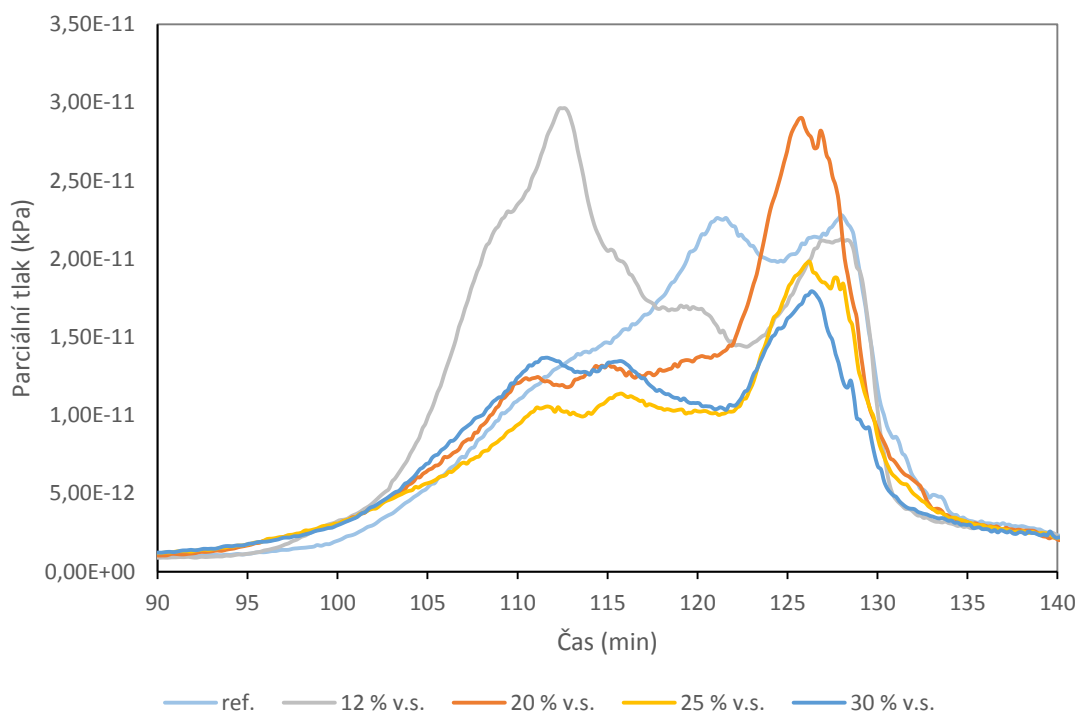
Obr. 37: DTG křivky vzorku s 30 hm. % F.P. a vzorku s 30 hm. % F.P. a 12 hm. % v.s.

Vliv vodního skla na uvolňování SO_2 byl testován na směsi jílu:popílek 1:1, přičemž bylo použito 0, 12, 20, 25 a 30 hm. % vodního skla. U všech vzorků s přídavkem vodního skla došlo k dřívějšímu rozkladu anhydritu oproti referenčnímu vzorku (vodního skla) viz Obr. 38 a 39. U vzorku s přídavkem 12 hm. % vodního skla dochází k největšímu hmotnostní úbytku při 1 050 °C. Tento hmotnostní úbytek patří rozkladu anhydritu, který ve vzorku zůstal, protože bylo přidáno nedostatečné množství vodního skla. Oproti předešlým měření zde dochází k rozkladu anhydritu již od 900 °C. To je způsobeno tím, že vzorky byly pomlety na vibračním mlýně a při analýze byly použity jemnější částice než při předchozím měření.

U vzorků s obsahem vodního skla 20, 25 a 30 hm. % je také patrný rozklad anhydritu, který je ale nižší než u vzorku s 12 hm. %. Mezi průběhy DTG křivek u koncentrací 20, 25 a 30 v rozmezí teplot 900 – 1 050 °C není patrný rozdíl. To je pravděpodobně způsobeno tím, že během výpalu zreagovalo pouze určité množství anhydritu. Pro přesnější objasnění by bylo zapotřebí analyzovat vzorky se stejným dávkováním vodního skla a různými izotermními výdržemi při výpalu.



Obr. 38: Průběh DTG křivek v závislosti na teplotě u vzorků na bázi jílu a popílku s různými koncentracemi vodního skla



Obr. 39: Změny parciálního tlaku SO_2 měřeny pomocí MS během teplotního režimu vzorků na bázi jílu a popílku s různými koncentracemi vodního skla

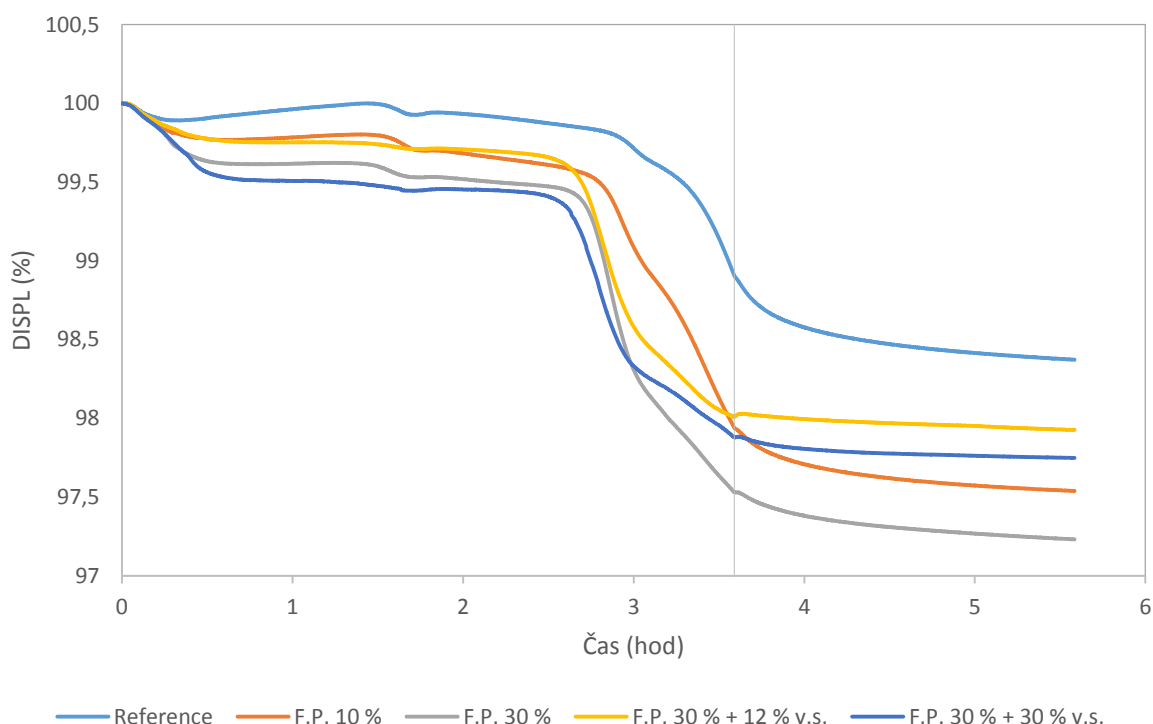
4.6. Žárová dilatometrie

Pomocí žárové dilatometrie byl stanoven vliv filtrového popílku a vodního skla na objemové změny během teplotního režimu. Na Obr. 40 je možné pozorovat průběh objemových změn u vzorků v závislosti na teplotě. U všech vzorků je možné pozorovat první objemové změny,

které jsou způsobeny vypařením volně vázané vody. Další objemová změna je patrná při teplotě 550 °C, kdy dochází k dehydroxylaci jílových minerálů, přičemž největší objemová změna je patrná u referenčního vzorku, který obsahuje největší množství vazného žárovzdorného jílu. U referenčního vzorku je od 950 °C patrná objemová změna způsobená krystalizací defektního spinelu a od 1 050 °C začíná docházet ke slinování vzorku.

U vzorků s filtrovým popílkem je možné pozorovat, že slinovací fáze nastává oproti referenčnímu vzorku dřív. U vzorku s 10 hm. % F.P. dochází ke slinování při 900 °C a u vzorku s 30 hm. % při 850 °C.

Přídavek vodního skla má za následek snížení objemové změny, ke které dochází při dehydroxylaci jílových minerálů. Dále přídavek vodního skla nemá zásadní vliv na teplotu slinování vzorků s filtrovým popílkem, což potvrdilo i měření z žárového mikroskopu viz kapitola 4.7.

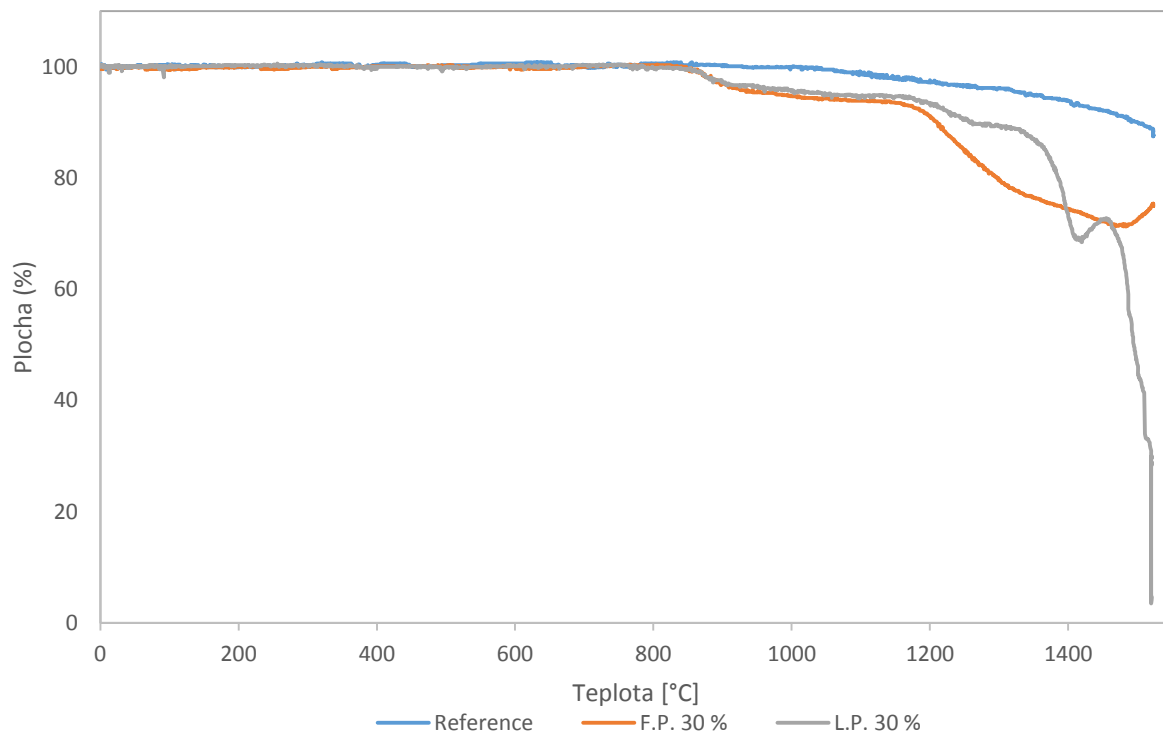


Obr. 40: Objemové změny vzorků během teplotního režimu (svislá křivka značí teplotu 1 125 °C a začátek izotermy)

4.7. Žárová mikroskopie

Pro zjištění maximální teploty použití žárovzdorných materiálů s přídavkem fluidních popílku byla použita žárová mikroskopie. Nejprve byl zkoumán vliv filtrového a ložového popílku. Z Obr. 41 je patrné, že nejvyšší teplotu slinování má čistá keramická směs (reference). Vzorky s ložovým a filtrovým popílkem mají do 1 200 °C podobný průběh. Oproti referenčnímu vzorku jsou při použití filtrového popílků patrné 2 stupně slinování a při použití ložového popílku 3 stupně slinování. První slinutí nastává při teplotě 850 °C. K druhému slinování dochází při teplotě 1 200 °C. Objemová změna při 1 200 °C je způsobena rozkladem jemných částic anhydridu. U vzorku s filtrovým popílkem probíhá strměji, protože vzorek obsahuje větší množství jemných částic. U vzorku s ložovým popílkem dochází k rozkladu hrubších zrn anhydritu až při teplotě 1 350 °C. Po slinovací fázi dochází u obou vzorků ke zvětšení objemu,

což je způsobeno vznikem taveniny, která zaplní póry v materiálu a vznikající SO_2 nemá jak uniknout a dochází k vyboulení vzorků. U vzorku s ložovým popílkem dochází při 1 450 °C k deformaci vzorku. Vizuální změny referenčního vzorku a vzorku s 30 hm. % F.P. a L. P. při teplotním režimu jsou zobrazeny na *Obr. 42, 43 a 44*.



Obr. 41: Změna plochy vzorků v závislosti na teplotě



Obr. 42: Siluety vzorku čisté keramické směsi (vlevo 20 °C, vpravo 1 520 °C)



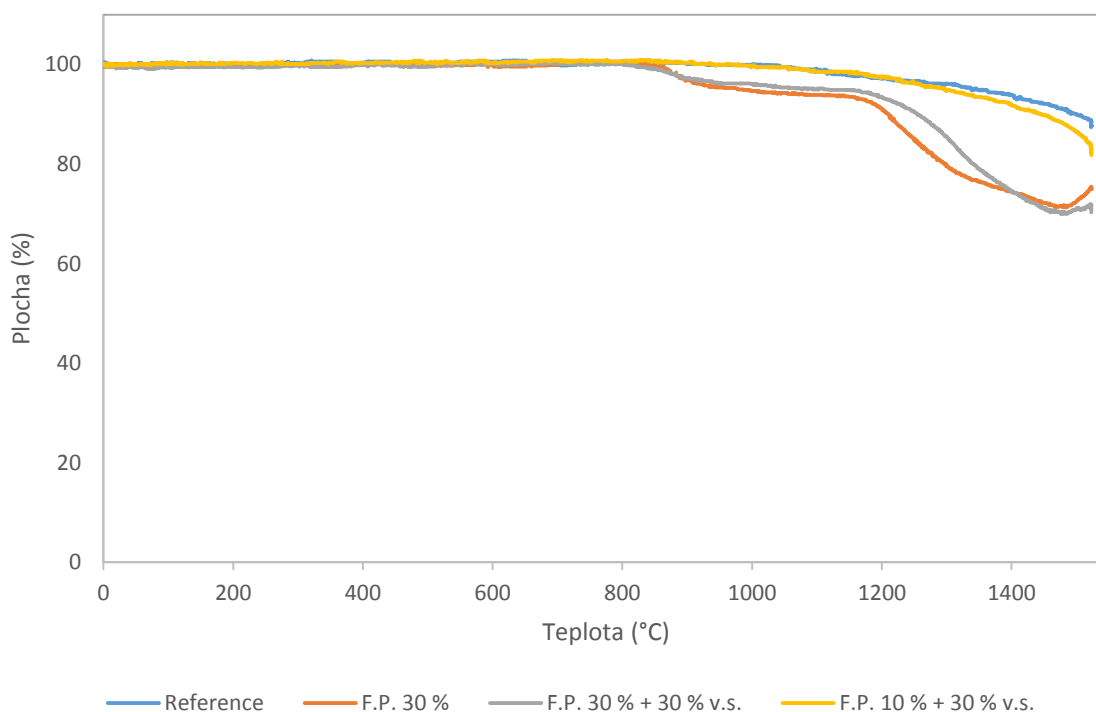
Obr. 43: Siluety vzorku s 30 hm. % filtrového popílku (vlevo 20 °C, uprostřed 1 480 °C, vpravo 1 520 °C)



Obr. 44: Siluety vzorků s 30 hm. % ložového popílku (zleva 20 °C, 1 300 °C, 1 450 °C a 1 520 °C)

Na Obr. 45 je možné pozorovat vliv přidavku vodního skla na teplotní stabilitu připravených vzorků. Oxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin jsou pro žárovzdorné materiály jedny z nejškodlivějších. Avšak přidavek vodního skla nezhoršuje žárovzdorné vlastnosti.

Nejlepšího výsledku bylo dosaženo u vzorku s 10 hm. % popílku a 30 % vodního skla, kde je průběh křivky totožný s průběhem křivky referenčního vzorku až do teploty 1 300 °C, kdy u vzorku s vodním sklem dochází k výraznějšímu slinování. Vizuální změny vzorků s přidavkem vodního skla jsou zobrazeny na Obr. 46 a 47.



Obr. 45: Změna plochy vzorků v závislosti na teplotě



Obr. 46: Siluety vzorků s 30 hm. % filtrového popílku a 30 % vodního skla (vlevo 20 °C, uprostřed 1 480 °C, vpravo 1 520 °C)

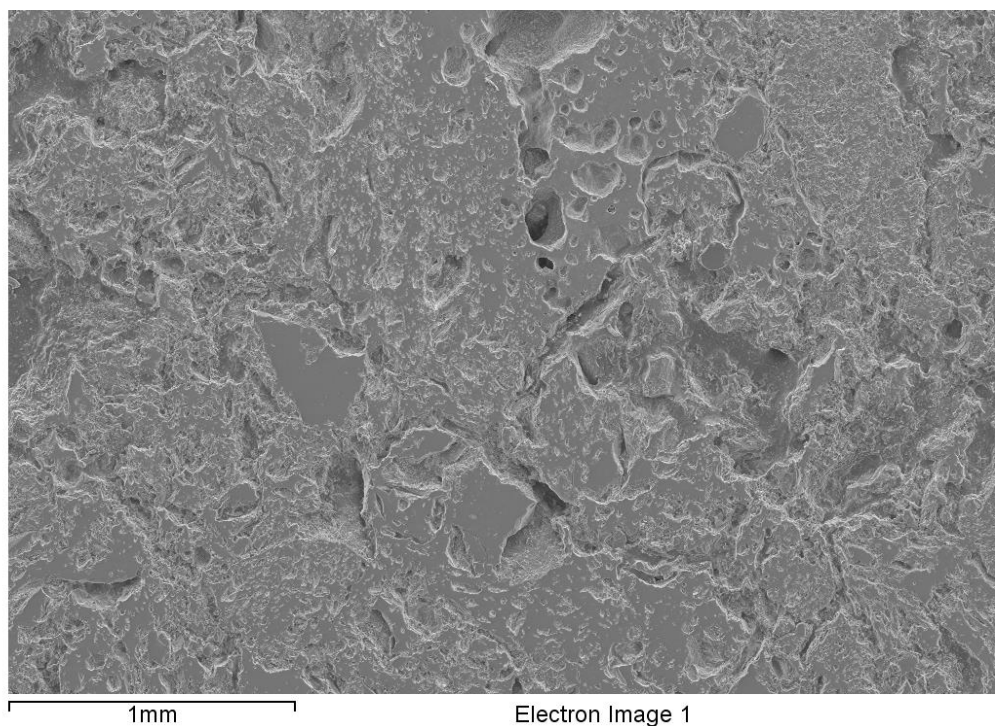


Obr. 47: Siluety vzorku s 10 hm. % filtrového popílku a 30 % vodního skla (vlevo 20 °C, vpravo 1 520 °C)

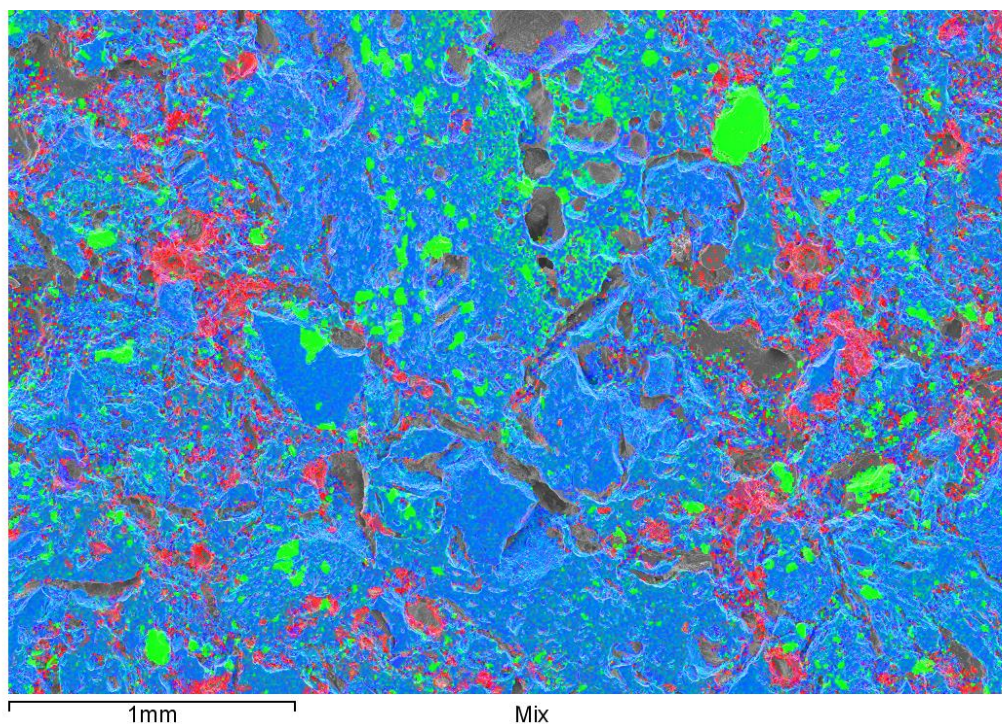
4.8. SEM

Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie byla pozorována mikrostruktura připravených vzorků. Již při přípravě vzorků (broušení, leštění) docházelo k vytrhávání zrn ostřiva, z čehož lze usoudit, že nedošlo k dostatečnému slnutí materiálu.

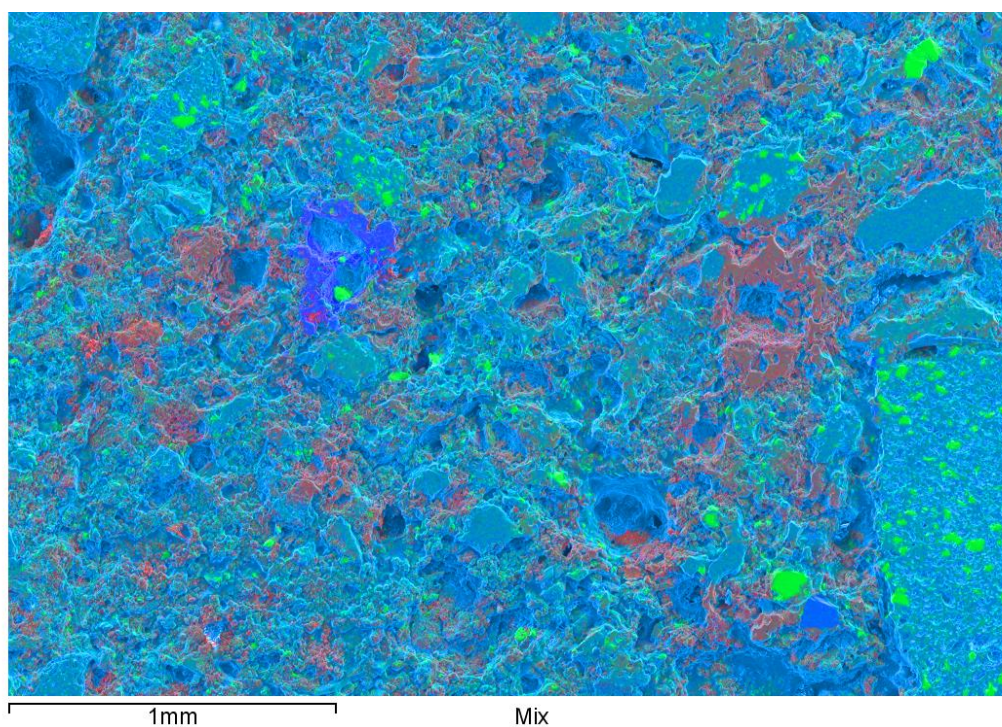
Na *Obr. 48* je dobře viditelná porézní struktura materiálu při sledování pomocí sekundárních elektronů. Na *Obr. 49* je zobrazena prvková mapa hliníku, křemíku a vápníku. U křemíku je možné pozorovat čisté zrna SiO_2 , která jsou relativně homogenně rozptýlena ve vzorku. Největší zastoupení mají ve vzorku hlinitokřemičitany (světle modré zbarvení). Z rozmístění vápníku je možné usoudit, že došlo k dobrému promísení popílku s pojivovou fází, které společně vyplňují meziprostor zrn. Dále je možné pozorovat, že původní zrna volného vápna zreagovala s okolními hlinitokřemičitany za vzniku anortitu a na jejich původním místě vznikly dutiny viz *Obr. 50*.



Obr. 48: Struktura vzorku s 10 hm. % popílku zobrazena pomocí sekundárních elektronů

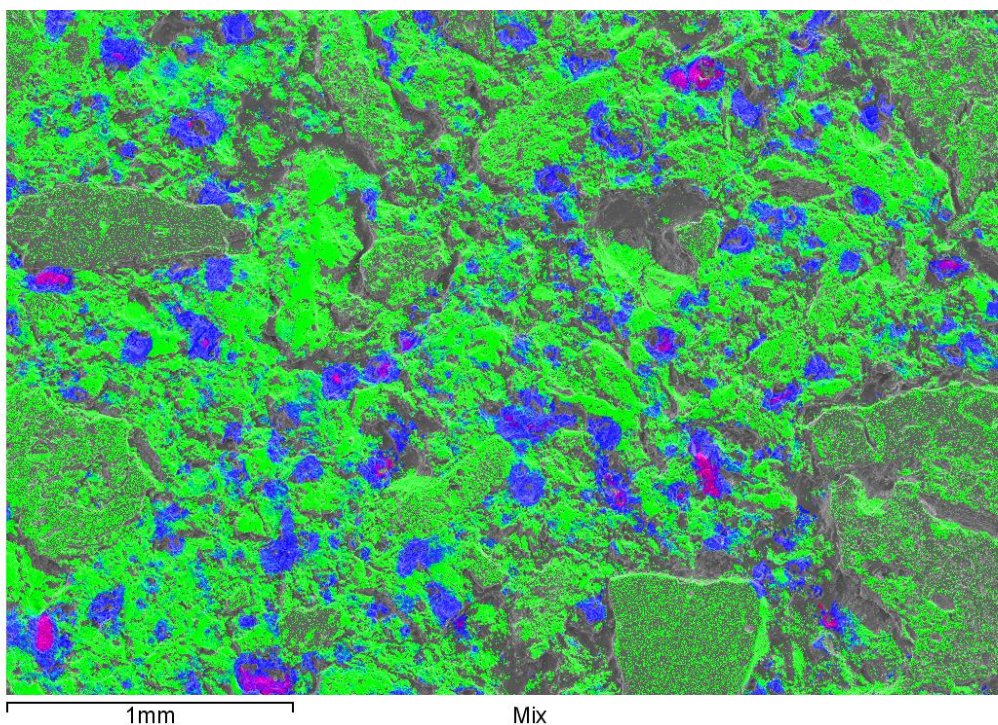


Obr. 49: Rozmístění prvků ve vzorku s 30 hm. % F.P. (zelená – Si, modrá – Al, červená – Ca)



Obr. 50: Rozmístění prvků ve vzorku s 30 hm. % F.P. (zelená – Si, modrá – Al, červená – Ca)

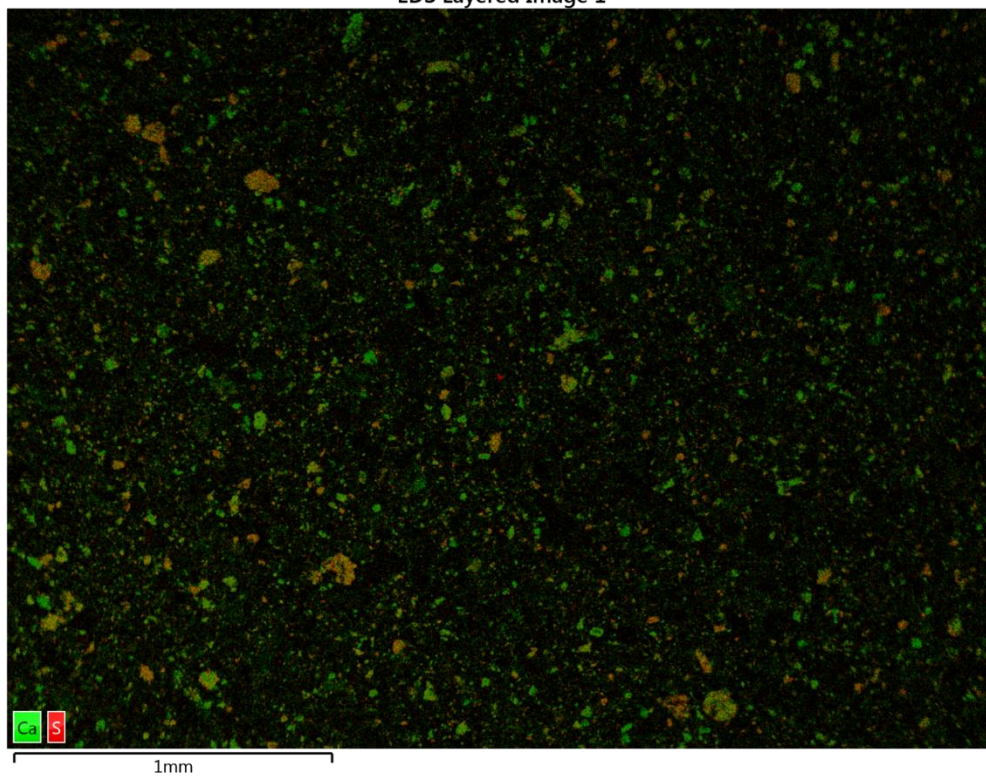
Na *Obr. 51* je znázorněna distribuce sodíku, vápníku a síry. Již na první pohled je patrné, že sodík (zelená) je relativně homogenně rozptýlen v pojivové fázi. Vápník (modrá) a síra (růžová) se vyskytují jen v pojivové části. U síry můžeme pozorovat větší zrna, jedná se o anhydrit, který během výpalu nestihl zreagovat na haüyn. Vzniklý haüyn je možné pozorovat na *Obr. 51*. Jedná se o malé modro-růžové oblasti rozptýlené v pojivové fázi. Pro lepší interpretaci by bylo zapotřebí získat detailnější snímky.



Obr. 51: Rozmístění prvků ve vzorku s 30 hm. % F.P. a 30 % v.s. (zelená – Na, modrá – Ca, růžová – S)

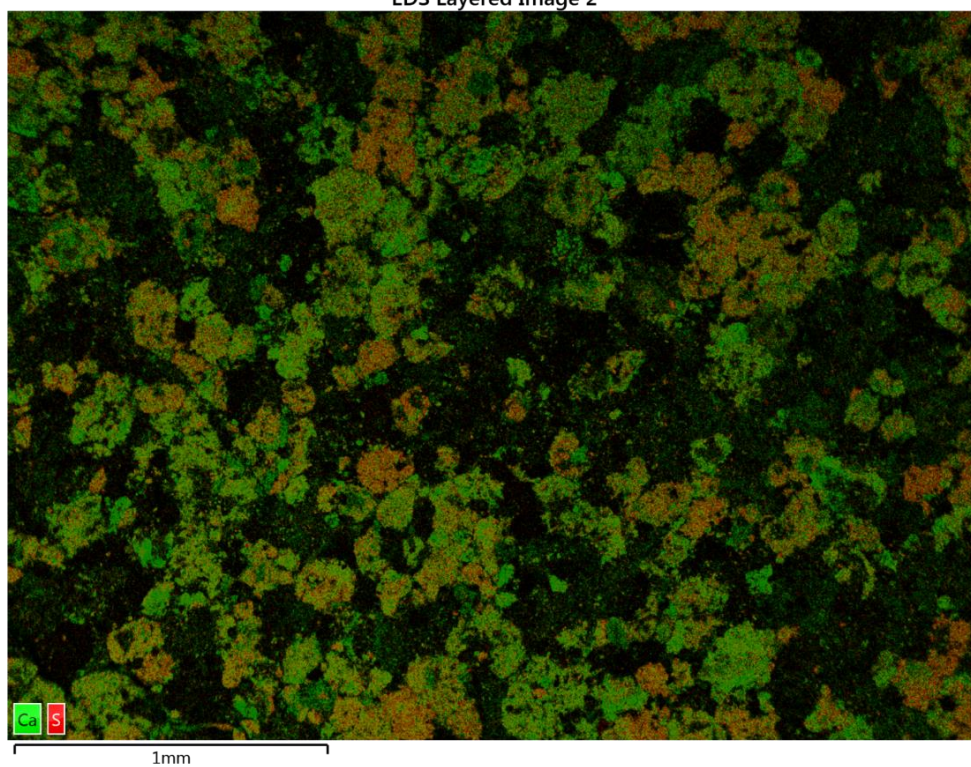
Na *Obr. 52* a *53* je možné pozorovat velikost částic volného vápna a anhydritu ve filtrovém a ložovém popílku. Na první pohled je zřejmé, že ložový popílek obsahuje větší částice CaO a CaSO_4 než popílek filtrový. Velké částice CaO u ložového popílku způsobují objemové změny během hydratace a vznik trhlin na vzorcích.

EDS Layered Image 1



Obr. 52: EDS analýza filtrového popílku

EDS Layered Image 2



Obr. 53: EDS analýza ložového popílku

5. Závěr

Diplomová práce byla zaměřena na studium vlivu fluidních elektrárenských popílků na vlastnosti žárovzdorných materiálů. Pro studii byl zvolen fluidní ložový a filtrový popílek z elektrárny Tisová. Cílem práce bylo zjištění možností aplikace fluidních popílků do kamnářského šamotu a také snížení emisí SO_2 , který vzniká při rozkladu anhydritu přítomného právě ve fluidních popílcích. Pro snížení emisí SO_2 byl zvolen přídatek sodného vodního skla, které umožňuje tvorbu stabilnějších síranových sloučenin (haüyn, nosean a lazurit).

U připravených vzorků byl zkoumán vliv vodního skla, ložového a filtrového popílku na pevnost v tlaku, objemovou hmotnost a smrštění. Přídatek filtrového popílku do 10 hm. % nemá výrazný vliv na pevnost v tlaku v porovnání se vzorkem z čisté keramické směsi. U vzorku s 20 hm. % F.P. dochází k poklesu pevností o 20 % a u vzorku s 30 hm. % F.P. dochází k poklesu pevností až o 40 %. U vzorků s ložovým popílkem zůstávají mechanické vlastnosti zachovány do přídatku 5 hm. %. U přídatku 10 hm. % dochází k poklesu pevností o 30 % a u přídatku 20 a 30 hm. % nebylo vůbec možné pevnost v tlaku stanovit. Pokles mechanických vlastností zde byl způsoben vznikem trhlin, které nebyly patrné pouze na vzorku s přídatkem 1 hm. % L.P. Přídatek vodního skla má za následek snížení pevnosti v tlaku, ale další přídatky vodního skla již nemají výrazný vliv na mechanické vlastnosti.

Přídatek filtrového a ložového popílku má obdobný vliv na výslednou objemovou hmotnost vzorků. U nízkých přídavek do 2 hm. % objemová hmotnost roste, zatímco u vyšších přídavek dochází ke snížení objemové hmotnosti. Avšak při použití filtrového popílku je snížení objemové hmotnosti způsobeno použitím suroviny s nižší objemovou hmotností. Zatímco u ložového popílku je tohoto efektu dosaženo expanzí vzorku v důsledku hydratace CaO . Při přídatku vodního skla dochází ke snížení objemové hmotnosti v důsledku vzniku NCSH-gelu, u kterého dochází při výpalu k dehydrataci.

S rostoucím přídatkem vodního skla, filtrového a ložového popílku klesá smrštění během sušení. Nižší smrštění je však kompenzováno větším smrštěním během výpalu. Přídatky fluidního popílku a vodního skla nemají výrazný vliv na celkové smrštění vzorků.

Vliv vodního skla na snížení emisí SO_2 byl pozorován pomocí TG-DTA-MS. S přídatkem vodního skla vzniká během výpalu vzorků haüyn, který má teplotní stabilitu přibližně o 100°C větší než anhydrit. Avšak přítomnost nezreagovaného vodního skla snižuje teplotu rozkladu zbylého anhydritu přibližně o 50°C . Při přídavek vodního skla (20, 25 a 30 %) vždy zůstal podíl anhydritu ve vzorku, přičemž přídatek vodního skla neměl zásadní vliv na množství tohoto podílu. Pro zjištění, zda byl zůstatek anhydritu ve vzorku způsoben krátkou teplotní izotermou nebo došlo k dosažení rovnováhy mezi anhydritem a haüynem by bylo zapotřebí zkoumat vliv teplotního režimu na množství vzniklého haüynu.

Přítomnost haüynu byla prokázána pomocí XRD analýzy, která zároveň potvrdila nepřítomnost volného vápna. To během výpalu vzorků bez vodního skla reaguje s hlinito-křemičitany za vzniku anortitu. U vzorků s vodním sklem dochází k výměně vápenných iontů v anortitu za sodné ionty, přičemž mohou vznikat minerály bytownit, labradorit, andezit, oligoklas a albit. U vzorku s největším přídatkem vodního skla byl zjištěn andezit.

Žárovzdorné vlastnosti byly zkoumány pomocí žárové dilatometrie a žárové mikroskopie. Přídatek fluidních popílků má za následek snížení teploty slinování a více stupňů slinování. Slinování u referenčního vzorku začíná při 1100°C , zatímco u vzorků s fluidním popílkem

při 850 °C, 1 200 °C a přidavku ložového popílku ještě při 1 350 °C. Přídavek vodního skla nezhoršuje žárové vlastnosti připravených vzorků, avšak minimalizuje objemové změny, které nastávají v důsledku dehydroxylace jílových minerálů.

Při nižším obsahu se fluidní filtrový popílek ukazuje jako vhodná druhotná surovina pro výrobu žárovzdorných materiálů, která si zasluhuje další výzkum. Vyřešení emisí SO₂ by mohlo vést k výrobě materiálů s nižší objemovou hmotností, při zachování mechanických pevností. Přídavek filtrového popílku by mohl mít rovněž pozitivní vliv na snížení pórovitosti výsledného materiálu.

6. Literatura

- [1]. KUTZENDÖRFER, Antonín. *Žárovzporné materiály*. Praha: VŠCHT, 1992. ISBN 80-708-0148-4
- [2]. HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty oboru 27-06-8 Technologie silikátů*. 2. upr. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988.
- [3]. HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty oboru 27-06-8 Technologie silikátů*. Praha: Silikátový svaz, 2008. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [4]. ČSN EN 12 475. *Klasifikace žárovzporných výrobků tvarových hutných*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [5]. ČSN EN 12 475. *Klasifikace žárovzporných výrobků tvarových hutných – Část 1: Hlinitokřemičité výrobky*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [6]. ČSN EN 12 475-2. *Klasifikace žárovzporných výrobků tvarových hutných - Část 2: Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [7]. ČSN EN 12 475-3. *Klasifikace žárovzporných výrobků tvarových hutných - Část 3: Zásadité výrobky obsahující od 7 % do 30 % zbytkového uhlíku*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [8]. ČSN EN 12 475-4. *Klasifikace žárovzporných výrobků tvarových hutných - Část 4: Zvláštní výrobky*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [9]. ČSN EN 1094-2:1999 (72 6080). *Žárovzporné výrobky izolační – Část 2: Klasifikace tvarových výrobků*. Praha: Český normalizační institut, 2008.
- [10]. POKLUDA, Jaroslav, František KROUPA a Ladislav OBDRŽÁLEK. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek: (kovy, keramika, plasty)*. Brno: PC-DIR, 1994. ISBN 80-214-0575-9.
- [11]. KUTZENDOERFER, Jaroslav. *Žárovzporné tepelně izolační materiály*. Praha: Informatorium, 1991. ISBN 80-854-2702-8.
- [12]. ČSN EN 993-12 (726020) A Zkušební metody pro žárovzporné výrobky tvarové hutné. Část 12, Stanovení žárovzpornosti = Methods of test for dense shaped refractory products. Part 12, Determination of pyrometric cone equivalent. -- Praha : Český normalizační institut, 1998. -- 12 s.. ISBN: Kč 198.00. Sign: ČSN EN 993-12
- [13]. ČSN EN 993-9 (726020) A Zkušební metody pro žárovzporné výrobky tvarové hutné. Část 9, Stanovení tečení v tlaku = Methods of test for dense shaped refractory products. Part 9, Determination of creep in compression. -- Praha : Český normalizační institut, 1998. -- 16 s.. ISBN: Kč 211.00. Sign: ČSN EN 993-9
- [14]. PTÁČEK P., M. KŘEČKOVÁ, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, J. HAVLICA a J. BRANDŠTETR.: The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I. The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite. *Powder Technology* . 2012, vol. 232, s. 24-30
- [15]. CHEN, Yung-Feng, Moo-Chin WANG a Min-Hsiung HON. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, **24**(8), 2389-2397. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00631-9. ISSN 09552219. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221903006319>
- [16]. KNĚZEK, Josef. *Ekologické a ekonomické zpracování průmyslových odpadních materiálů*. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2012. ISBN 978-80-87397-05-3.

- [17]. OKD: *Těžíme uhlí* [online]. 2012 [cit. 2017-03-22]. Dostupné z: <http://www.okd.cz/cs/tezime-uhli/soucasnost-u-nas-i-ve-svete>
- [18]. Skupina ČEZ: *Využití vedlejších produktů* [online]. 2015 [cit. 2017-03-22]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/cs/odpovedna-firma/zivotni-prostredi/programy-snizovani-zateze-zp/vyuziti-vedlejsich-produktu-uhelných-elektren.html>.
- [19]. FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2003. ISBN 80-248-0327-5.
- [20]. Brandštetr J.: Tuhé produkty spalování uhlí. *Technický týdeník*, 1994, roč.42, č. 22, s. 11 – 22.
- [21]. OPRAVIL, T. *Příprava kompozitů netradičního složení na bázi zbytků fluidního spalování uhlí*. Brno, 2005. Diplomová práce. FCH VUT Brno.
- [22]. TICHÝ, Vít. Program obnovy uhelných zdrojů v ČEZ. *časopis stavebnictví* [online]. 2007, 4, [cit. 2017-04-05]. Dostupný z: <http://www.casopisstavebnictvi.cz/clanek.php?detail=182>.
- [23]. PETR, Bibora. Energosádrovec, anhydrit a možnosti jejich využití. *Odpadové fórum*. 2010, 11(4), 27-28. ISSN 1212-7779.
- [24]. ČSN EN 15167-1. *Mletá granulovaná vysokopeční struska pro použití do betonu, malty a injektážní malty - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*. Český normalizační institut, 2006.
- [25]. ČSN EN 15167-2. *Mletá granulovaná vysokopeční struska pro použití do betonu, malty a injektážní malty - Část 2: Hodnocení shody*. Praha: Český normalizační institut, 2006.
- [26]. XIULAN, Wu, Huo ZHEZHE a Ren QIANG. Preparation and characterization of ceramic proppants with low density and high strength using fly ash. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, (Volume 702), Pages 442–448.
- [27]. MANGIALARDI, T. Sintering of MSW fly ash for reuse as a concrete aggregate. *Journal of Hazardous Materials*. 2001, 87, Pages 225–239.
- [28]. K. Wang, K. Chiang, J. Perng, C. Sun. The characteristics study on sintering of municipal solid waste incinerator ashes, *J. Hazard. Mater.*, 59 (1998), pp. 201–204.
- [29]. Preparation of novel ceramic tiles with high Al₂O₃ content derived from coal fly ash. *Construction and Building Materials*. 2016, (Volume 114), Pages 888–895.
- [30]. KEPRDOVÁ, Š., BYDŽOVSKÝ, J. Vliv přídavku fluidních popílků na fyzikálně-mechanické a tepelně-technické vlastnosti cementových kompozitů s organickou výplní. In *Sborník přednášek Popílky ve stavebnictví 2013*. Asociace pro využití energetických produktů. 2013. s. 111-116. ISBN 978-80-87342-17-6.
- [31]. TEMUJIN, J., RICKARD, W., RIESSEN, A.VAN. Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications. *Advanced Powder Technology* [online]. 2013, vol. 24, p. 495-498, [cit 2017-04-04]. Dostupné z [www: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092188311300023X>](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092188311300023X)
- [32]. Fly ash based geopolymer thin coatings on metal substrates and its thermal evaluation. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, (Volume 180), Pages 748–752.
- [33]. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*. 2004, 35(23), 658 – 670.

- [34]. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD. *Fuel*. 2010, 89(12), Pages 3683–3692.
- [35]. Pimraksa, K., M. Wilhelm, and W. Wruss. 2000. "A New Approach to the Production of Bricks Made of 100% Fly Ash". *TILE AND BRICK INTERNATIONAL*. 16: 428-435.
- [36]. R.L. Day, R.C. Joshi, R.J. Slota, B.W. Langan: Engineering and Microstructural Studies of Western-Canadian Fly Ash Bricks. Material Research Society Symposia Proceedings (1986) [65] 47-57.
- [37]. VODOVÁ, Lucie, Karel LANG, Pavel KOVÁŘ a František ŠOUKAL. *Utilization of Clacc C Fly Ash as a Raw Material for the Manufacturing of Refractory materials*. b.r.
- [38]. Laser diffraction. *Sympatec GmbH* [online]. [cit. 2017-04-28]. Available from: <https://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>
- [39]. Laserový analyzátor velikosti částic. In: *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2011 [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/laserovy-analyzator-velikosti-castic/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [40]. ČSN 72 2080. *Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely – Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení*. 2. Hradec Králové: TECHNOR, 2011.
- [41]. PTÁČEK, Petr. *Praktikum z preparativních a testovacích metod: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod stavebních a technických pojiv cementu, vápna, sádry a vodního skla. I*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012, 153 s. : il. ISBN 978-80-214-4392-1.
- [42]. SOMMER, Lumír, Viktor KANICKÝ, Vítězslav OTRUBA a Jiří TOMAN. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. Praha: Academia, 1992, 151 s. ISBN 80-200-0215-4
- [43]. High Performance, high productivity Carbon & Sulfur Analyzer. In: *bruker* [online]. 2017 [cit. 2017-04-28]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/csonh-analysis/g4-icarus-cs-hf/overview.html>
- [44]. HAINES, P. *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002, 220 s. ISBN 08-540-4610-0.
- [45]. BETON SYSTEM. *Technický list: Zkušební pracoviště DESTTEST 3310 COMPACT A*.
- [46]. MÁŠILKO, Jiří. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. In: *CHEMPOINT* [online]. 2011 [cit. 2017-04-04]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [47]. KRATOCHVÍL, Bohumil. *Chemie a fyzika pevných látek: <<[Určeno pro posl. fak. chem.technol.]>>. 2. přeprac. vyd.* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1994. ISBN 80-708-0196-4.
- [48]. Rentgenový difraktometr. In: *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2011 [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/rentgenovy-difraktometr/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [49]. Thermogravimetric analysis. *Intertek* [online]. [cit. 2017-04-28]. Available from: www.intertek.com/analysis/thermogravimetric/.
- [50]. Definition of differential thermal analysis. *Hitachi* [online]. [cit. 2017-04-28]. Available from: http://www.hitachi-hitec-science.com/en/products/thermal/tec_descriptions/dta.html

- [51]. Infra-red absorption spectroscopy. *Sheffield Hallam University* [online]. [cit. 2017-04-28]. Available from: teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/irspec1.htm
- [52]. Introduction to spectrometric methods. *McMaster University: Department of chemistry* [online]. [cit. 2017-04-28]. Available from: <http://www.chemistry.mcmaster.ca/courses/3a03/Chapter6.pdf>
- [53]. Simultánní termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza. In: *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2008 [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-keramickych-materialu/simultanni-termogravimetrka-diferencni-termicka-a-efluencni-plynova-analyza-tg-dta-ega/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [54]. Heating microscope. *Expert system solutions: advanced thermal analysis* [online]. [cit. 2017-04-28]. Available from: www.expertsystemsolutions.com/products-3/heating-microscope/heating-microscope-misura-hsm-hsml/.
- [55]. Žárový mikroskop In: *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2011 [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-keramickych-materialu/zarovy-mikroskop/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [56]. DTA/TMA/TGA/DTA/DSC In: *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2010 [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-keramickych-materialu/tda-tma-tga-dta-dsc/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [57]. An introduction to electron microscopy. *FEI* [online]. [cit. 2017-04-28]. Available from: www.fei.com/introduction-to-electron-microscopy/
- [58]. JEOL JSM-7600F In: *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2010 [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-kovu-a-koroze/pristrojove-vybaveni/>
- [59]. L, Vodová. *Možnosti využití fluidních popílků v keramické technologii*. Brno, 2015. Dizertační práce.

7. Seznam použitých zkratk

BSE	Zpětně odražené elektrony
DTG	Derivace úbytku hmotnosti
EDS	Energiově disperzní spektrometr
FT-IR	Infračervená spektroskopie s Fourieriho transformací
F.P.	Filtrový popílek
Hm. %	Hmotnostní procenta
ICP-OES	Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
LOI	Ztráta žháním
L.P.	Ložový popílek
MS	Hmotnostní spektrometrie
Např.	Například
NCSH-gel	Hydratační produkt
Obj. %	Objemová procenta
Obr.	Obrázek
POM	Průmyslové odpadní materiály
SE	Sekundární elektrony
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
Tab.	Tabulka
TG-DTA-EGA	Simultánní termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza
V.s.	Vodní sklo
WDS	Vlnově disperzní spektrometr
XRD	Rentgenová difrakční analýza
XRF	Rentgenová fluorescenční analýza